Ueber die

Darstellung von metallischem Wolfram.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Alfred Martin**

aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1907.

München 1908.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Ueber die

Darstellung von metallischem Wolfram.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

AGAD. LUCG. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Alfred Martin**
aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1907.

München 1908.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Assistenten Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine wertvolle Unterstützung, die er mir, unermüdlich in Rat und Tat, stets zu Teil werden liess.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung.

I. Allgemeines über die Darstellungsweisen des met. Wolframs 1

II. Ueber die technische Verwertung des metallischen Wolframs 6

III. Wirtschaftliche Bemerkungen 13

Experimenteller Teil.

I. Versuche, metallisches Wolfram **direkt aus Wolframit** herzustellen

1. Ausgangsmaterial und Analytisches 15
2. Reduktion von Wolframit mit Metallen
   a) mit Aluminium 19
   b) Verhalten der erhaltenen Legierungen gegen Säuren 25
   c) mit Zinkpulver 27
   d) mit Magnesiumpulver 27
3. Reduktion von Wolframit mit Kohle im elektrischen Ofen 28

II. Versuche, metallisches Wolfram **aus Wolframsäure** herzustellen

1. Darstellung von Wolframsäure aus Wolframit 31
2. Reduktion von Wolframsäure mit Metallen 41
   a) mit Aluminium 41
   b) mit Zink 42
   c) mit Mischmetall 43
   d) mit Calcium 45
3. Elektrolyse von Wolframsäure 45

III. Versuche, metallisches Wolfram **aus Wolframaten** herzustellen

1. Reduktion von Wolframaten mit Aluminium
   Calciumwolframat mit Aluminium 51
2. Elektrolyse von Baryumwolframat 52

IV. Versuche, metallisches Wolfram **aus Wolframtrisulfid** herzustellen

1. Darstellung von Wolframtrisulfid 58
2. Reduktion von Wolframtrisulfid mit Metallen
   mit Mischmetall 59
3. Wolframtrisulfid mit Kalk im elektrischen Ofen 60

Einleitung.

I. Allgemeines über die Darstellungsweisen des metallischen Wolframs.

Die moderne Beleuchtungstechnik arbeitet schon seit Jahren daran, den Kohlenfaden der Edison-Glühlampe durch einen Metallfaden zu ersetzen und so Lampen zu konstruieren, die geringeren Wattverbrauch womöglich bei verlängerter Lebensdauer liefern sollten. Diese Bemühungen führten zur Osmium- und Tantallampe, sowie in allerjüngster Zeit zur Zirkon-, Molybdän-, Osram- und Wolframlampe. Mit dem Versuche, das metallische Wolfram als Glühfaden einzuführen, wurde die Frage brennend das reine Wolfram herzustellen. Aus diesem praktischen Bedürfnis heraus entstand die folgende Arbeit.

Das Element Wolfram kommt in der Natur in Form von Wolframaten in ziemlich grossen Mengen vor. Die hieraus sich ergebende Billigkeit der Wolframlampe wird dieser die Konkurrenz mit der Osmium- und Tantallampe, die verhältnismässig seltene Elemente verwenden, bedeutend erleichtern. Wolframhaltige Mineralien sind charakteristische Begleiter von Zinnerzgängen. Von technischer Wichtigkeit ist vor allem der Wolframit ($MnFe)WO_4$, eine isomorphe Mischung von Hübnerit (Manganwolframat $MnWO_4$) und Ferberit (Eisenwolframat $FeWO_4$) und in zweiter Linie der Scheelit, ein Calciumwolframat ($CaWO_4$), auch Tungstein genannt. Wolframit wird gewonnen in Böhmen (bei Schlaggenwald und Zinnwald), Sachsen (Geyer und Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge), im Harz, in Cornwall (Redruth), Frankreich (Limoges und St. Léonard), Spanien,

Australien, in Süd- und Nordamerika; hier besonders in Colorado und Kanada. In jüngster Zeit ist in Brasilien bei Porte Allegre ein sehr schönes Vorkommen aufgeschlossen worden. Das grösste dort geförderte Stück von reinem Wolframit wog 32 kg. Scheelit wird technisch ausgebeutet nur auf Neuseeland und zu Monroe in Connecticut.

Im Jahre 1781 entdeckte Scheele[1]) im Tungstein eine besondere Säure, der er den Namen »acide tungstique« gab. Bergmann[2]) vermutete in dem Mineral eine »Metallsäure«. Seine Schüler, die Brüder Joseph und Fausto d'Elhujart[3]), erkannten 1783 die Gegenwart derselben Substanz im Wolframit; sie zeigten auch, dass man hieraus ein Metall erhalten kann, welchem sie den Namen »tungstène« (wohl auch Tungsteinmetall, Wolfram, Scheel) gaben. Sie sind also die eigentlichen Entdecker des Metalls.

Ueberblickt man die Methoden, welche zur Darstellung des Metalls möglich sind, so kann man dieselben in folgende Gruppen teilen[4]):

1. Reduktion von Wolframsäure durch ein Metalloid (Kohlenstoff, Wasserstoff), oder ein Metall (Natrium, Aluminium, Zink).

Bei den ältesten Methoden wird natürlich Kohle als das nächstliegende verwendet. Die Reaktion erfordert lebhafte Rotglut. Interessant ist ein Versuch von Ruprecht und Tondy[5]), Wolframmineralien dadurch zu reduzieren, dass sie dieselben fünfviertel Jahre lang mit Kohle gemischt sehr hoch erhitzten. Aehnliche Versuche wurden gemacht von Vauquelin[6]), Hattchett, Allen u. Aiken[7]), Buchholz[8]). Filsinger[9]) stellte durch Glühen von

[1]) Journ. de Phys. 22. 724. 1783.

[2]) Encyclopédie méthodique 1786. 330. Acad. de Toulouse 2. 152. Traité de Chimie Berzel. 2e édit. franc. 2. 339.

[3]) Acad. de Toulouse 2. Journ. des Mines 1. 26. 1794.

[4]) siehe Moissan, Chimie minérale. Paris 1905. IV. 760.

[5]) An. Ch. Ph. (1) 8. 3. 1791. Journ. de Phys. 37. 230. 1790.

[6]) Journ. des Mines 4. 5.

[7]) Encycl. méth. 6. 311. 1815.

[8]) An. Ch. Pharm. Pogg. 111. 576. 1860.

[9]) Chem. Ind. 1878. 229.

Wolframsäure mit 10% Holzkohle und 2—3% Harzpulver in Tiegeln und Abschlämmen des Produktes technisch reines Wolfram von 80—90% her. Eines der modernsten und aussichtsreichsten Verfahren, das von Moissan[1]), reduziert ebenfalls mit Kohle: man setzt ein Gemisch von Wolframsäure und Zuckerkohle den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens aus. Moissan liess ungefähr 10 Minuten lang einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt einwirken. Auf diese Weise erhielt er ein Produkt, das er als »Roh-Wolfram« bezeichnet und beschreibt es als glänzendes, sehr hartes Metall von weisser Farbe, das ein sehr feines Korn besitzt, wenn Kohlenstoff nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Ausgeschiedener überschüssiger Kohlenstoff dagegen verleiht ihm ein glimmerartiges Aussehen. Die Analysen ergeben einen Kohlenstoffgehalt, der schwankt von 0,64%—6,33%. Nun existieren zwei Wolframcarbide W_2C und WC mit einem Kohlenstoffgehalt von 3,16% und 6,12%. Man kann demnach Substanzen mit mehr als 6,12% Kohlenstoff kaum mehr als Metalle bezeichnen, wie das Moissan zum Teil getan hat. Durch einige Abänderungen gelang es Moissan ein reines Metall von durchschnittlich 99,80% Wolfram zu erhalten, dessen Kohlenstoffgehalt er mit 0,00 (!) angibt; den Rest bis 100 bezeichnet er als Schlacken. Zu diesem reinen Metall kommt er, indem er einen Ueberschuss von Wolframsäure anwendet und die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Metalles steigert. Hieraus folgt, was er selbst nicht deutlich ausspricht, dass er ein reines Metall in geschmolzenem Zustande nicht darstellen konnte. Ein Versuch, direkt Wolframerz (Wolframit) mittels Kohle im elektrischen Ofen zu reduzieren, ist von Ed. Defacquz[2]) ausgeführt worden. Der Vollständigkeit halber sei hier angeführt eine Arbeit von Charles L. Sargent[3]) »über die Darstellung von Wolfram- und Molybdänlegierungen im elektrischen Ofen«.

---

[1]) An. Ch. Ph. (7) 8. 570. 1896. C. r. 116. 1225. 1893. C. r. 123. 13. 1896. Le Foure Eléctrique Ie édit. 228.

[2]) C. r. 123. 1288.

[3]) Am. Chem. Soc. 22. 783.

Seine Arbeitsweise ist vollkommen analog der Moissan's, er mischt nur nicht die reinen Oxyde, sondern Oxydgemische mit Kohle. Zum Schlusse möge noch ein Patent angeführt sein, das in dieser Zusammenstellung am besten hier Platz findet, weil als Reduktionsmittel Kohle dient: »Sternberg und Deutsch, Grünau bei Berlin[1]), Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan und Wolfram aus ihren Alkali- und Erdalkaliverbindungen.« Die Prozesse sollen nach den Gleichungen verlaufen:

$$Ca\,WO_4 + 3\,C = Ca\,O + 3\,CO + W$$
$$Na_2\,WO_4 + 4\,C = 4\,CO + 2\,Na_2 + W$$

Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet, liefert ein sehr reines Wolfram, sofern die Wolframsäure sorgfältig gereinigt ist und auch der verwendete Wasserstoff rein und trocken ist. Nur gelingt es unter keinen Umständen, ein geschmolzenes Metall zu erhalten, wie das im hiesigen Laboratorium in allerjüngster Zeit ausgeführte Versuche gezeigt haben. Diese Methode wurde angewendet von Riche[2]), Roscoe[3]), Berzelius[4]). Ueber die zur Reaktion notwendigen Temperaturen gehen die Angaben ziemlich weit auseinander. Wöhler[5]) erhitzt bis zum Weichwerden des Glases, Zettnow[6]) und Roscoe[3]) bis zu heller Rotglut. Auch Wolframate lassen sich mit Wasserstoff reduzieren. So liefert nach L. A. Hallopeau[7]) Kaliumparawolframat bei Einwirkung von Wasserstoff erst WO_2, dann blaues Oxyd W_2O_5, $K_2O \cdot WO_3 + WO_2 \cdot WO_3$ und zuletzt bei lebhafter Rotglut metallisches Wolfram.

Das erste zur Reduktion verwendete Metall war Natrium; Zettnow versuchte Wolframsäure durch Natrium in einem

---

[1]) Patentbl. 14. 801. D. R. P. 69704 vom 23. 11. 1890.

[2]) An. Ch. Ph. (3). 50. 5.

[3]) An. Ch. Pharm. Lieb. 162. 349. B. Soc. Ch. 17. 209. Chem. News. 25. 61.

[4]) An. Ch. Ph. (2). 17. 13. 1825. An. Ch. Pharm. Pogg. 4. 147. 1825. 8. 267. 1826.

[5]) An. Ch. Pharm. Lieb. 77. 262.

[6]) An. Ch. Pharm. Pogg. 111. 16.

[7]) C. r. 127. 755. 1898.

Eisentiegel unter Kochsalz zu reduzieren. Die Erfolge waren, wie zu erwarten, recht ungünstige. Der Gedanke, ein Metall als Reduktionsmittel zu verwenden, war lange vergessen, bis H. Goldschmidt, Essen[1]) mit seinem Verfahren die schönsten Resultate erzielte. Derselbe verwendet bekanntlich Aluminium in Pulver- oder Griesform als Reduktionsmittel. Hier sind noch zu erwähnen die Publikationen von Stavenhagen[2]), der ebenfalls Wolframsäure mit Aluminium reduzierte. Ausser Aluminium wird noch Zink für Reduktionszwecke verwendet. Nach Delépine[3]) erhält man durch Erhitzen von Wolframsäure und Zinkpulver auf Rotglut ein sehr reines Metall von 99,9 bis 100,0% Wolfram, das natürlich pulverförmig ist. L. A. Hallopeau[4]) untersucht die Einwirkung des metallischen Zinks auf Natriumwolframate.

2. Reduktion von Wolframchloriden durch Wasserstoff und Natrium.

Diese Methoden wurden erst ermöglicht durch die Arbeiten von Wöhler[5]), Malaguti[6]), Forcher[7]), Riche[8]) und Sir Henry Roscoe[9]) über die Halogenverbindungen des Wolframs.

Wöhler und Uslar[10]) erhielten Wolfram in Form eines kompakten, sehr glänzenden Metallspiegels, indem sie ein Gemisch von Wolframchlorid- und -oxychloriddämpfen mit Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr streichen liessen. Darstellungsmethoden des Metalles mit Hilfe der Halogenverbindungen sind deshalb wichtig, weil die Glühfäden der Wolframlampen auf diesem Wege hergestellt

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 494.
[2]) Ber. Chem. Ges. 32. 1513. 3064. 35. 909. B. Soc. Ch. (3) 28. 518.
[3]) C. r. 131. 184.
[4]) C. r. 139. 283.
[5]) An, Ch. Ph. (2). 29. 43. 1823.
[6]) An. Ch. Ph. (2). 60. 271. 1835. C. r. 1. 292. 1835.
[7]) Journ. prakt. Ch. 86. 227. 1862. B. Soc. Ch. 5. 197. 1863.
[8]) An. Ch. Ph. (3). 50. 5. 1857.
[9]) An. Ch. Pharm. Lieb. 162. 349. Chem. News. 25. 61. 1873.
[10]) An. Ch. Pharm. Lieb. 94. 255.

werden. »Alexander Just und Fr. Hanaman: Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolfram und Molybdän für elektrische Glühlampen« arbeiten nach der Gleichung:

$$WO_2Cl_2 + C_2 + H_2 = 2HCl + 2CO + W$$

Die Reduktion des Chlorides durch Natrium liefert nach Riche[1]) ein braunes Pulver in reichlicher Menge, das durch Waschen gereinigt werden kann.

3. Zersetzen von Ammoniumwolframat.

Erhitzt man Ammoniumwolframat in einem inaktiven Gasstrom zu lebhafter Rotglut, so zersetzt es sich und liefert metallisches Wolfram (Buchholz und Bernoulli[2]). Auf diese Weise hergestelltes Wolfram enthält meist etwas Stickstoff.

Elektrolyse von Alkaliwolframaten.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Natriumwolframat liefert nach Zettnow[3]) ein schwarzes amorphes Pulver von metallischem Wolfram neben Natriumbroncen. Durch Elektrolyse von Lithiumparawolframat bei 1000° mit 3 Amp. und 15 Volt unter Anwendung von Platinelektroden entsteht nach L. A. Hallopeau[4]) krystallisiertes Wolfram. Bei 2,6 Amp. und 15 Volt sollen 4 mm lange, stahlgraue Krystalle entstehen. Stavenhagen[5]) erhielt unter diesen Bedingungen kein metallisches Wolfram, sondern nur eine Lithiumwolframbronce, was auch bedeutend wahrscheinlicher erscheint.

II. Ueber die technische Verwertung des metallischen Wolframs.

Bis das Wolfram in die Technik eingeführt wurde, verging eine lange Zeit. Sind doch von der Entdeckung des Wolframs bis zu seiner ersten technischen Verwertung

---

[1]) An. Ch. Ph. (3). 50. 5.
[2]) An. Ch. Pharm. Pogg. 111. 576.
[3]) An. Ch. Pharm. Pogg. 130. 16. B. Soc. Ch. (2). 8. 37. 174.
[4]) C. r. 127. 755. B. Soc. Ch. (3). 19. 997.
[5]) Ber. Chem. Ges. 32. 3064. B. Soc. Ch. (3). 21. 266.

achtzig Jahre verflossen. »Es scheint, als ob die Industrie sich nicht an einen Körper wagte, der der Wissenschaft noch manches Rätsel aufzulösen gab« schreibt Dr. Julius Philipp in einem kleinen Aufsatz über »Wolfram« in der Chemischen Industrie, herausgegeben von Dr. A. W. Hofmann. Blättern wir heute die Literatur über das Wolfram durch, so erscheint es wohl gerechtfertigt, von Rätseln zu sprechen: in der ungeheueren Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen hat das Wolfram der Forschung allerdings manche Schwierigkeiten bereitet. Einmal ins Leben getreten, entwickelte sich jedoch die junge Industrie sehr rasch: auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 war sie, obgleich erst einige Jahre alt, schon stark vertreten. Man verwendete Natriumwolframat als Ersatz für das Pinksalz in der Färberei, sowie als Mittel, Gewebe unentzündbar zu machen. Grosse Hoffnungen setzte man auf einige Verbindungen in ihrer Anwendung als Farben[1]). In Betracht kommen hier Wolframsäure, blaues Wolframoxyd, die Wolframate von Baryum, Chrom, Kupfer, Nickel und Kobalt und vor allem die grosse Zahl von Wolframbroncen. Da diese Farben trotz ihrer Schönheit und ihres verhältnismässig billigen Preises wenig Verbreitung gefunden haben, so konnten alle diese Substanzen eine grössere Bedeutung nicht erlangen.

Am wichtigsten ist die Verwendung des Metalles als solchem, sei es zu Glühkörpern in der Beleuchtungstechnik oder vor allem als hervorragendes Zusatzmittel in der Eisenindustrie.

Das Wolfram legiert sich leicht mit Eisen und verleiht demselben besonders wertvolle Eigenschaften. Köller macht als Erster auf die grosse Härte und Festigkeit des Wolframstahles aufmerksam. Grössere Untersuchungen über Eigenschaften und Darstellung dieser Eisensorte machten

[1]) Vgl. Dr. Sacc. Les Mondes 19. 230. Ba WO_4 als Anstreichfarbe. Berg- und Hüttenw. Ztg. 30. 347. Ueber Wolframverbindungen als Farben. Albert Granger C. r. 140. 935. Ueber die Eigenschaften des WO_3 als keramischer Farbstoff.

besonders Le Guen[1]) und Caron[2]). Danach zeichnet sich der Wolframstahl durch grössere Festigkeit und Elastizität aus und eignet sich besonders gut zur Herstellung von Kanonenrohren. Neben diesen sind zu erwähnen Leopold Schneider[3]), G Heppe[4]) und von neueren Arbeiten T. H. Norton[5]), Léon Guillet[6]), H. Wahl[7]), Th. Poleck und Bruno Grützner[8]), James G. de Benneville[9]), H. Behrens und A. R. van Linge[10]).

Wer als Erster Wolframstahl im Grossen hergestellt hat, lässt sich schwer entscheiden. Im Jahre 1858 nahm der Engländer Oxland[11]) (dessen Fabrik in Gifford bei Plymouth heute noch Wolframstahl liefert) ein Patent, Wolframeisen als Zusatz für Eisen herzustellen. Sein Verfahren war eine einfache Reduktion von gereinigtem Wolframit mittels Kohle bei Weissglut und lieferte eine pulverige Masse, die aus Wolfram, Kohle, Eisen und Mangan bestand. Dieses »Wolframmetall« fügte er dann dem Eisen oder Stahl zu. Dagegen findet sich in einem Vortrage, den F. X. Wurm[12]) am 4. III. 1859 gehalten hat, folgende Stelle: »Franz Mayr in Leoben ist der Erste, der Wolfram-

---

[1]) C. r. 56. 593 »Über Wolframeisen«. C. r. 59. 989. »Einfluss des W auf die Eigenschaften des mittels Holzkohle gewonnenen Gusseisens«. An. Ch Ph. (4). 4. 123. »Probe mit Wolframstahl als Geschützmaterial«. C. r. 64. 619. Wolframbessemerstrahl.

[2]) An. Ch. Ph. (3). 68. 143.

[3]) Oestr. Zeitschr. 33. 297. Ein Beitrag zur Kenntnis der Fe + W-legierungen. D. Ind.-Ztg. 1882. 449 über Wolframstahl. Berg- und Hüttenw.-Ztg. 32. 215. Wolframindustrie.

[4]) Polyt. Notizblatt 41. 250 über die industrielle Verwend. d. W.

[5]) Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 110. über W + Fe-legierungen.

[6]) C. r. 139. 519. Konstitution und Eigenschaften des Wolframstahles.

[7]) P. Fr. Dezember 1892. Beobachtungen über Wolframeisen.

[8]) Ber. Chem. Ges. 26. 35. über eine krystallisierte W + Fe-verbindung.

[9]) Journ. Americ. Chem. Soc. 16. 297. 735. Versuche über Wolframeisen.

[10]) Z. f. Analyt. Ch. 33. 513.

[11]) E. P. 1858.

[12]) Dingl. polyt. Journ. 152. 178.

stahl im Grossen hergestellt hat. Bis dahin war das Wolfram ein mineralogisches Kuriosum. Er war der Erste, der das bis dahin unverwertete Metall in die Gussstahlfabrikation einführte«.

In den Clyde Steel und Iron Works, Sheffield wurde von Muschet ein Wolframstahl hergestellt und unter dem Namen »Muschet's Spezialstahl« in den Handel gebracht. Ueber die Eigenschaften desselben wird in einigen Publikationen berichtet So von Prof. Heeren[1]): »Der Spezialstahl wird in gewöhnlichem Zustande von der besten englischen Feile nicht angegriffen; versucht man ihn dagegen in bekannter Weise zu härten, so wird er im Gegenteil weicher und ist dann leicht zu bearbeiten. In glühendem Zustande lässt er sich vortrefflich schmieden«. Versuche der Maschinenfabrik Knövenagel stellten die Brauchbarkeit des Spezialstahls als Werkzeugstahl fest. Gruner[2]) schreibt, dass sich der erwähnte Stahl sehr gut zu Drehstälen eigne, nicht aber zu Instrumenten, welche Stössen ausgesetzt sind. Ueber die grosse Sprödigkeit des Stahles äussern sich in besonders ungünstigem Sinn Prof. Kick[3]) und Kellerbauer[4]). Zu Firming in Frankreich werden Säbelklingen aus Wolframstahl verfertigt[5]); das hiezu nötige Wolfram ist bezogen von Biermann, Hannover.

Heute kann man die vorzüglichen Eigenschaften des Wolframstahles nicht mehr leugnen. Das Misstrauen, welchem er lange Zeit begegnet ist, kommt wohl daher, dass Produkte als Wolframstahl bezeichnet wurden, die keine Spur Wolfram enthielten. Ich habe selbst einen derartigen »Spezialstahl« analysiert.

Die modernsten Angaben über Wolframstahl macht K. Pietrusky[6]), dem folgende Ausführungen entnommen sind: Ueber den Wert des Wolframstahls zur Fabrikation

[1]) Dingl. polyt. Journ. 214. 477.
[2]) Deutsch. Ind.-Ztg. 1873. 96.
[3]) Deutsch. Ind.-Ztg. 1872. 346.
[4]) « » » 1872. 127.
[5]) Berg- und Hüttenw.-Ztg. 32. 390
[6]) Chem. Zeitschr. 4. 243.

von Panzerplatten gehen die Ansichten sehr auseinander. Am besten scheint er sich zu eignen für die Fabrikation von Schnelldrehstählen und von Stahlmagneten. Wolfram verleiht dem Stahl die Eigenschaft, an der Luft zu härten, ohne Eintauchen in Oel. Wolframstahlzeug behält seine Härte und Schneideschärfe auch bei den hohen Temperaturen, welche Schnelldrehstähle entwickeln. Wolframstahl behält den Magnetismus ausserordentlich lange, eignet sich daher vor allem für Instrumente, deren Kalibrierung von der Permanenz des verwendeten Magneten abhängig ist. Der Wolframgehalt im Wolframstahl schwankt von 3—10%, zuweilen beträgt er sogar bis zu 24%. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 0,4 und 2%. Wolframstahl mit 0,1—16% lässt sich schmieden; aber über 0,2% nicht mehr schweissen (Hadfield). Die Festigkeitszunahme für 0,1% Wolfram berechnet Ledebur[1]) zu 0,53—0,62 kg/qmm.

Der Taylor-White-Wolframstahl enthält 3—4% Chrom. Werkzeuge aus diesem Stahl behalten ihre Schneidfähigkeit selbst dann noch, wenn die Reibung so gross ist, dass ihre Kante rotglühend wird. Ueber den Zusatz von Wolfram und Nickel, respektive Wolfram und Chrom vergleiche man die Patente von Levallois[2]) und J. E. T. Woods und J. Clark[3]). Die neueste, sehr umfangreiche Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Hermann Harbort (Metallurgie, 1907 Bd. 4 S. 617): Beitrag zum Studium des Systems Eisen-Wolfram. Sie enthält auch die Quellenangaben aller einschlägigen Publikationen.

Im allgemeinen kann man sagen, dass der Einfluss des Wolframgehaltes auf die Festigkeitseigenschaften des Eisens schwächer ist als der anderer Stoffe; doch machen gleiche Mengen Wolfram das Eisen viel weniger spröd. Die magnetische Permeabilität wird durch Wolfram etwas geschwächt, aber weniger als durch andere Körper. Dagegen wird die Fähigkeit, den Magnetismus zurückzuhalten, durch Wolfram neben Kohlenstoff stark gesteigert.

---

[1]) Stahl und Eisen 23. 1309.
[2]) Deutsch. Ind.-Ztg. 1873. 185.
[3]) Deutsch. Ind.-Ztg. 1873. 1554.

Versuche, Wolfram mit anderen Metallen zu legieren, wurden mehrfach gemacht. Bernoulli[1]) zeigte, dass man Wolfram ausser mit Eisen nicht direkt mit Metallen zusammenschmelzen kann. Percy[2]) versuchte schon 1848 Kupfer, Messing, Silber und viele andere Metalle mit Wolfram zu legieren, um ihnen grössere Härte zu verleihen. Er konnte jedoch dies Ziel nicht erreichen. Caron[3]) wollte Broncen zur Geschützfabrikation durch Zusatz von Wolfram verbessern. Auch seine Versuche waren ergebnislos. Eine ältere technisch hergestellte Wolframlegierung ist das Minargent[4]) (100 Teile Kupfer, 70 Teile Nickel, 5 Teile Wolfram, 1 Teil Aluminium), das aus Amerika eingeführt wurde. Es soll dem Silber an Farbe und Glanz ähnlich sein und die Härte des Stahls besitzen. Aluminium-Wolframlegierungen sind leicht herzustellen; sie entstehen als nicht sehr erwünschte Produkte bei der Darstellung des Wolframs nach dem Goldschmidt'schen Verfahren. Ueber einige neuere Wolframlegierungen ist berichtet in den Bulletins Colorado School of Mines. Jan. 1906. Danach werden in Colorado erzeugt (ausser Minargent): Partinium, eine Aluminium-Wolframlegierung, die besonders in Frankreich beim Automobilbau verwendet wird wegen ihres geringen Gewichtes und ihrer grossen Härte. Sideraphit (Eisen, Nickel, Aluminium Kupfer und 4% Wolfram), Backfond oder Brittannia-Metall (Kupfer, Zinn und Wolfram) und Platinoid (60% Kupfer, 25% Zink, 14% Nickel, 1 bis 2% Wolfram).

Die neuesten Versuche, das Wolfram technisch zu verwerten, gehen dahin, dasselbe in die Beleuchtungstechnik einzuführen. Heute werden nach verschiedenen Patenten und in mehreren Fabriken Lampen hergestellt, die einen Glühfaden aus metallischem Wolfram besitzen. Bis jetzt sind im Handel die Osramlampe der deutschen Auer Ge-

[1]) An. Ch. Pharm. Pogg. 111. 573
[2]) Chim. Gaz. 1848. 349.
[3]) An. Chem. Ph. (3). 68 145.
[4]) Allg. deutsch. polyt. Ztg. 1873. 44.

sellschaft und die Wolframlampe der Augsburger Glühlampen-Fabrik vorm. F. Lüdecke. F. Uppenborn[1]) äussert sich sehr günstig, über diese Lampen. Derartige Metallfadenlampen haben bekanntlich eine grössere Oekonomie als die gewöhnlichen Kohlenfadenlampen. Die Osmium- und die Tantallampe verbrauchen pro 1 Kerze nur etwa die Hälfte der Energie der Kohlenfadenlampe, welche 3,6—3,9 Watt benötigt. Die Wolframlampen verschiedener Konstruktion brauchen dazu nur etwas über 1 Watt, also noch nicht den dritten Teil der Energie, welche die Edisonlampe pro 1 Kerze nötig hat. Dabei ist die Konstanz des Wattverbrauchs eine ganz ausserordentlich grosse, was insbesondere zutrifft für die Wolframlampe von Lüdecke in Augsburg. Den einen Nachteil haben die Wolframlampen mit allen Metallfadenlampen gemeinsam, dass sie hängend und ohne Erschütterung brennen müssen. Die folgende Tabelle mag die oben erwähnten Verhältnisse etwas illustrieren:

	Leuchtkraft in Kerzen	Watt-Stromverbrauch	Pfennig pro Stunde	Preis der Lampe 1907	Wattverbrauch pro Kerze
Zirkonlampe Hollefreund *)	60	70	4,5	4,—	1,17
Osramlampe	50	54	3,24	3,50	1,08
Deutsche Auer Ges.	32	35	2,1	3,—	1,09
Tantallampe	50	80	4,8	3,50	1,60
Siemens u. Halske	25	38	2,28	2,50	1,52
Kohlenlampe	50	160	9,6	1,25	3,20
	32	110	6,6	0,55	3,44
	25	80	4,8	0,55	3,20
	16	57	3,42	0,55	3,56
	10	39	2,34	0,55	3,90
Wolframlampe Augsburg	40	40,8	2,61	3,—	1,02

*) Die Zirkonlampe führt diesen Namen zu unrecht, da ihr Faden ebenfalls aus Wolfram besteht.

Der günstige Effekt der Wolframlampen ist zweifellos auf den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt des Metalles zurückzuführen, der viel höher liegt als derjenige von Tantal, Osmium und Molybdän (2800° mindestens).

[1]) Journ. f. Gasbel. 49. 756.

III. Wirtschaftliche Bemerkungen.

Seitdem man Wolfram zur Härtung des Stahles verwendet, ist die Nachfrage nach Wolframit ungeheuer gestiegen. Früher wurde dieses Mineral als taubes Gestein auf die Halden gestürzt oder höchstens als Pflastermaterial zum Strassenbau benützt. Heute wird es aus den alten Halden der Zinnerzgruben (z. B. in Zinnwald und Cornwall) wieder ausgelesen und ausserdem durch eigenen Bergbau gewonnen.

In Deutschland beträgt die Jahresproduktion an Wolframit ca. 100 t zu 400 Mk. die Tonne. In England ca. 130 t, Spanien 30 t, Queensland 23 t. An die Spitze der Produktion sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika getreten. Sie hatten im Jahre 1904 eine Jahresproduktion von ca 500 t im Werte von 167 000 Dollar Die Erze, wie sie aus der Grube kommen. haben meist einen Gehalt von 5—8% Wolframsäure; sie werden dann konzentriert auf 60—65% Wolframsäure. Der Preis für diese »Konzentrates« wird nach ihrem prozentualen Gehalt an Wolframsäure pro Tonne (dem »Unit«) berechnet. Im letzten Jahre wurde ein Erz von 60% Wolframsäuregehalt mit 5—7 Dollar für ein »Unit«, das heisst also mit 300—420 Dollar für 1 t notiert. Metallisches Wolfram wurde mit 2,5 Dollar pro kg bezahlt[1]). Nach den Eng. and Mining Journ. 1904 78. 750 betrug im Jahre 1903 die Weltproduktion an metallischem Wolfram 700—800 t. Im Jahre 1902 produzierte Amerika 37 000 kg Wolframmetall, 6 300 kg Ferrowolfram und 1 575 kg Wolframsäure. Die in New-York erzielten Preise waren für 1 kg Wolframmetall 2,5 Dollar, für 1 kg Ferrowolfram mit 37% Wolfram ca. 1 Dollar.

Für Deutschland kommt zur Herstellung von Wolfram und Wolframpräparaten vor allem Biermann's Metall-Industrie Hannover in Betracht. Dieses Werk, welches wohl als Erstes in Deutschland sich darauf verlegte, Wolfram herzustellen, arbeitet als Spezialität mit Wolframverbindungen; das geht aus der Telegramm-Adresse »Wolframia Hannover« klar genug hervor. Sie liefern Wolframerz

[1]) vergl.: Chem. Zeitschr. 4. 89.

mit 70% Wolframsäure zu 6 Mk. das kg; Ferrowolfram mit 75% Wolfram zu 12 Mk. und mit 90% Wolfram zu 15 Mk. das kg. Metallisches Wolfram mit 98% Wolfram zu 10 Mk. das kg. Dieses Metall ist ein schwarzgraues feines Pulver. Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Muthmann'schen Pyknometer ergab folgendes Resultat:

7,7745 gr Wolframmetall zeigten einen Auftrieb von 0,4655 cm^3 Wasser (von 18,0°). Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht des metallischen Wolframs von Biermann, bezogen auf den luftleeren Raum, zu 16,7024. Nach meiner Analyse hatte es folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
W	99,20%	99,29%	99,36%
Al (+ Fe)	0,48 »	0,46 »	0,45 »
Sn, Mn	nicht bestimmbar.		
	99,68%	99,75%	99,81%

Eisen ist nur in Spuren vorhanden; es wurde daher nicht vom Aluminiumhydroxyd getrennt. (Aluminium als Metall berechnet.)

Experimenteller Teil.

I. Versuche, metallisches Wolfram direkt aus Wolframit herzustellen.

1. Ausgangsmaterial und Analytisches.

Als Ausgangsmaterial diente ein schon aufbereiteter Wolframit von unbekanntem Fundort. Derselbe war von schwärzlicher Farbe, ziemlich fein pulverisiert und von grosser Reinheit. Eine qualitative Untersuchung ergab die Abwesenheit von Niob, Tantal, Schwefel und Phosphor; Zinn war nur in äusserst geringen Spuren vorhanden. Die quantitative Analyse führte zu folgenden Zahlenwerten:

Wasser (bei 110°) 0,14%

(Die Analyse wurde mit dem trockenen Mineral ausgeführt).

Wolframsäure	74,89%
Kieselsäure	1,58%
Eisenoxydul	7,79%
Manganoxydul	12,39%
Calciumoxyd	3,06%
Magnesiumoxyd	Spuren
	99,71%

Eine Prüfung auf Radioaktivität ergab vollständige Abwesenheit radioaktiver Substanzen.

Zur Analyse wurde folgender Weg eingeschlagen[1]): Das fein pulverisierte Mineral wurde mit der 10fachen Menge Natriumkaliumkarbonat im Platintiegel zusammengeschmolzen durch längeres Erhitzen (1 Stunde) mit einem Teclubrenner. Um die Schmelze leicht herauslösen zu können,

[1]) vergleiche Treadwell, analyt. Ch. Band II.

ist es vorteilhaft, dieselbe möglichst rasch abzukühlen, man bewirkte das dadurch, dass man den Platintiegel auf einen grösseren Eisenklotz (z. B. einen Stahlmörser) stellte, um die Wärme möglichst rasch abzuleiten. Die Schmelze zieht sich dann zusammen und fällt meistens aus dem Tiegel heraus. Man kocht sie nun mit Wasser aus und filtriert. Der Rückstand enthält Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium, im Filtrat befindet sich alle Wolframsäure und alle Kieselsäure. Die Metalle wurden in bekannter Weise bestimmt. Zur Abscheidung der Wolframsäure wurde die möglichst konzentrierte Wolframatlösung in das gleiche Volumen konzentrierter Salpetersäure gegossen und längere Zeit erhitzt. Erhitzt man nur so lang, bis der Niederschlag rein gelb geworden ist, so hat man mit dem Filtrieren Schwierigkeiten. Lässt man dagegen längere Zeit, ca. 6 Stunden, in der Hitze stehen, so wird der Niederschlag sehr kompakt und lässt sich gut filtrieren. Man dekantiert zunächst einige Male und wäscht im Becherglase mit verdünnter Salpetersäure aus; ist der Niederschlag auf dem Filter, so ist er nur mühsam auszuwaschen. Vorteilhaft ist es, das Filter erst mit Ammoniumnitratlösung zu befeuchten. Man wäscht erst mit verdünnter Salpetersäure aus und entfernt dann diese mit einer neutralen 5% igen Lösung von Ammoniumnitrat. Durch diese Operation ist der grösste Teil der Wolframsäure gefällt; es bleiben jedoch stets wägbare Mengen Alkalimetawolframat in der Lösung zurück. Um diese kleinen Mengen zu gewinnen, verdampft man das Filtrat zur Trockene, erhitzt mindestens 1 Stunde lang auf 120°, befeuchtet mit Ammoniak, verdampft nochmals zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, fügt ein gleiches Volumen konzentrierte Salpetersäure zu, kocht, filtriert durch ein zweites kleines Filter und wäscht aus, wie oben bemerkt. Der Niederschlag wird dann geglüht und gewogen. Es ist mir nie gelungen, ihn »rein gelb« zu erhalten, wie alle Literaturangaben verlangen. Nach dem Glühen hat die Wolframsäure stets einen leichten Stich ins Grüne. Die so erhaltene Wolframsäure ist nicht rein; sie enthält die ganze vorhandene Kieselsäure. Um

diese zu entfernen, raucht man vorsichtig mit Flusssäure ab. Herting[1]) gibt zwar an, dass die Trennung von Kieselsäure und Wolframsäure mit Fluorwasserstoffsäure keine richtigen Resultate gebe infolge Bildung einer mit Flusssäure flüchtigen Silicowolframsäure. H. L. Wells und F. J. Metzger[2]) weisen jedoch nach, dass diese Ansicht irrig ist. Man kann die beiden Säuren sehr genau mit Flusssäure trennen, sofern man nur mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Erhitzt man zu rasch und zu hoch, z. B. mit dem Gebläse, so erhält man erhebliche Verluste an Wolframsäure. In demselben Sinne äussern sich auch Karl Friedheim, R. H. Henderson und A. Pinagel.[3])

Diese Methode wurde im Grossen und Ganzen für alle Analysen beibehalten mit einigen kleineren Abänderungen, die sich aus der Natur der Substanzen ergaben. Die bei den Versuchen erhaltenen Metalle ergaben nur dann vollständig aufgeschlossene Schmelzen, wenn sie mindestens 2 Stunden lang stark erhitzt wurden. Bei einigen kohlenstoffhaltigen Metallen wurde beim Schmelzen mit Vorteil eine Spur Salpeter zugesetzt. Die erhaltenen Schlacken wurden mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen; beim Behandeln dieser Schmelze mit Wasser bleibt natürlich Wolframsäure zum Teil unlöslich, während die Metalle als Sulfate in der Lösung sind. Bevor das Filtat auf die Metalle untersucht wird, ist es immer nötig, Schwefelwasserstoff einzuleiten, um das vom Platintiegel weggelöste Platin auszufällen.

Ehe dieser Weg zur Analyse feststand, wurden mehrere Literaturangaben erprobt Jos. Preusser[4]) macht Angaben über Wolframbestimmung in wolframreichen Legierungen. Er röstet das gepulverte Metall in einem Porzellanschälchen ab und oxydiert dann die erhaltene Masse mit Königswasser vollständig. Ein Versuch, mit Hilfe dieser Methode das Aufschliessen zu umgehen, hatte ein sehr

[1]) Z. f. angew. Ch. 1901. 165
[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 356.
[3]) Z. f. anorg. Ch. 45. 396.
[4]) Z. f. analyt. Ch. 28. 173.

unbefriedigendes Resultat. Die Metalle wurden zwar oxydiert, zugleich wurde aber das Porzellanschälchen so stark angegriffen, dass es ganz unmöglich war, die Substanzen quantitativ herauszubekommen. Diesen Uebelstand hat E. Kuklin[1]) anscheinend auch bemerkt, denn er röstet nicht mehr im Porzellanschälchen, sondern im Platintiegel, in den er ausserdem noch Ammoniumnitrat bringt. Das so erhaltene Oxyd schmilzt er dann zusammen mit Natriumkaliumkarbonat. Die Methode ist also umständlich; ausserdem bekommt der Platintiegel bei dem Rösten immer schwarze Flecken. Die an derselben Stelle beschriebene titrimetrische Methode, Wolfram zu bestimmen, wurde gar nicht versucht. Rudolf Fieber[2]) führte die Bestimmung von Wolfram in Wolframstahl aus, indem er den Stahl zunächst in konzentrierter Salzsäure löst, und den Rückstand einigemale mit Kaliumnatriumkarbonat schmilzt. Bei den beiden letzten Methoden ist nicht recht einzusehen, warum nicht sofort mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen wird. Friedr. Bullnheimer[3]) schliesst im Nickeltiegel auf mit Natriumsuperoxyd und Aetznatron. Während dem Schmelzen muss man beständig umrühren. Die Metalle werden auf diese Weise zwar sehr gut aufgeschlossen, aber einesteils ist das fortwährende Rühren lästig, andererseits wird der Tiegel ungemein stark angegriffen. Sehr verlockend erschien es, die Wolframsäure nach der von Treadwell[4]) angegebenen Methode mit Mercuronitrat abzuscheiden; die Abscheidung des Mecurowolframates erfolgt sehr rasch, das Salz filtriert gut und schnell, ausserdem erspart man das mehrmalige Eindampfen zur Trockne. Trotz dieser scheinbaren Vorzüge wurde nach einigen Analysen die oben beschriebene Methode der Abscheidung mit Salpetersäure beibehalten. Sie ergab viel sicherere Resultate, während die Mercurowolframatmethode leicht zu hohe Werte ergibt. Ausserdem war auch die Bestimmung der

---

[1]) Stahl u. Eisen . . . . .
[2]) Chem. Ztg. 25. 1083.
[3]) Chem. Ztg. 24. 870.
[4]) Analyt. Chemie Band II, 207.

Kieselsäure leichter auszuführen, da dieselbe beim mehrmaligen Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure sicher unlöslich wird. Ob dagegen die Fällung der Kieselsäure durch Mercuronitrat eine vollständige ist, ist mehr als zweifelhaft. Um die Kieselsäure zu erhalten, muss man also das Filtrat doch noch zur Trockene eindampfen.

2a. Reduktion von Wolframit mit Aluminium.

Die hohe Verbrennungswärme des Aluminiums hat H. Goldschmidt, Essen,[1]) dazu geführt, mit Hilfe dieses Metalles Oxyde zu reduzieren und so verschiedene hochschmelzende Metalle herzustellen. Seit der Zeit haben sich viele mit diesem neuen Zweig, der sogenannten Aluminothermie beschäftigt. Stavenhagen[2]) hat eine Reihe von Publikationen über die Reduktion von Wolframsäure mit Aluminium herausgegeben. Auch Oxydgemische[3]) behandelte er auf diese Weise, um Legierungen herzustellen. Arrivan[4]) stellte reine Wolfram-Manganlegierungen her durch Reduktion eines Gemisches von Wolfram- und Manganoxyden mit Aluminium. Vigouroux[5]) stellte auf dieselbe Weise reines Ferrowolfram her. Es scheint aber noch niemand versucht zu haben, den Wolframit selbst mit Aluminium zu reduzieren. Jedenfalls war es interessant, zu untersuchen, in welchem Sinne die Reaktion verläuft, und ob überhaupt eine Reduktion eintritt. Angenommen wurde der Verlauf der Reaktion nach folgender Gleichung:

$$3\,Fe\,(Mn)\,WO_4 + 4\,Al_2 = 4\,Al_2O_3 + 3\,Fe\,(Mn)\cdot W$$

Das Aluminium wurde in Pulverform angewendet. Das Gemisch wurde in einen hessischen Tiegel gefüllt, der zur

[1]) Z. f. Elektrochem. 1. 194.
[2]) Ber. Chem. Ges. 32. 1513. 3064.
[3]) Ber. Chem. Ges. 35. 909.
[4]) C. r. 143. 594. 96.
[5]) C. r. 145. 889. 928. 1197.

Wärmeisolation ganz in Chamottesand eingebaut war. Zur Entzündung diente eine Zündmischung aus Aluminiumpulver, Baryumsuperoxyd und Kaliumchlorat. Die Reaktion war eine ganz ausserordentlich heftige, so zwar, dass die bei der Reaktion entstandene Schlacke flüssig wie Wasser wird, und grosse Anteile davon mit Vehemenz aus dem Tiegel herausgeschleudert werden. Bei der Reaktion entwickelt sich stets Rauch in grossen Mengen. Diese Wahrnehmung wurde auch bei allen späteren Versuchen gemacht. Als Produkt ergab sich ein etwas blasiger Regulus, der auf dem Bruch mattgrün und feinkörnig war. Beim Anschleifen erhielt er einen starken Metallglanz.

Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wurde ein zweiter Versuch mit Aluminiumgries angestellt. Hiedurch wurde erreicht, dass Schlacke nur noch in geringerem Masse aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Die Schlacke schmolz sehr leicht, viel leichter, als dies bei Aluminiumoxyd der Fall ist; sie wurde bis zur grellen Weissglut erhitzt. Aus den verwendeten 684 gr Wolframit (reduziert mit 162 gr Aluminiumgries) erhielt man einen einheitlich geschmolzenen Regulus von 420 gr Gewicht. Die Schlacke hatte ein graugrünes Aussehen, war härter als Stahl und wenig blasig. Unter dem Mikroskop erschien die Hauptmasse als farbloses Glas, in welches gelbe durchsichtige Krystalle in grosser Menge eingesprengt waren. An einigen Stellen waren dieselben deutlich als Oktaeder zu erkennen. Metall war in mikroskopisch kleinen Partikeln durch die ganze Schlacke in ziemlicher Menge verteilt. Der Regulus war auf dem Bruch mattgrau; nach dem Anschleifen zeigte er lebhaften Metallglanz. Er war vollkommen homogen und ohne Blasen. Sein spezifisches Gewicht war nach einer angenäherten Bestimmung mit der hydrostatischen Wage etwa 12. Bei sehr starker Vergrösserung zeigte er eine rogenartige Struktur: er bestand aus lauter kleinen Metallkügelchen, die zusammengesintert waren. Schlacke war im Metall äusserst wenig enthalten.

1,1038 gr des Regulus ergaben:

1,1153 gr	WO_3	= 80,14 % W (+ Si)
0,1929 gr	Fe_2O_3	= 10,33 % Fe
0.0466 gr	Mn_3O_4	= 5,76 % Mn
0,0882 gr	Al_2O_3	= 2,24 % Al

Calcium wurde nicht bestimmt. —

98.47 %

Wie die mikroskopische Untersuchung gelehrt, war die Schlacke vollkommen von Metall durchsetzt; berechnete man daher die Analyse auf Metalloxyd, so ergab sich als Summe 140 %. Um nun doch ein gewisses Bild der Zusammensetzung zu geben, wurde die Analyse der Schlacke auf Metall umgerechnet.

0,2177 gr Schlacke ergaben:

0,0144 gr	WO_3	= 5,25 % W
0,0126 gr	SiO_2	= 2,72 % Si
0,0162 gr	Fe_2O_3	= 5,21 % Fe
0,0058 gr	Mn_3O_4	= 1,92 % Mn
0,2429 gr	Al_2O_3	= 59,21 % Al
0,0198 gr	CaO	= 6,47 % Ca

Diese Analysen führen zu folgender Betrachtung: Der Versuch wurde mit solchen Mengen Aluminium ausgeführt, dass es ausreichte, um den gesamten Sauerstoff zu binden, also sowohl WO_3 als auch FeO zu reduzieren. In Bezug auf die Wolframsäure ist dies auch fast vollständig gelungen. Dagegen wurden von dem vorhandenen Manganoxydul und Eisenoxydul nur je etwa zwei Drittel reduziert; das andere Drittel ging in oie Schlacke über. Hierauf ist wohl auch die leichte Schmelzbarkeit der Schlacke zurückzuführen. Auffällig ist, dass das Mangan, von dem im Wolframit fast doppelt soviel enthalten ist als Eisen, sowohl im Regulus als auch in der Schlacke in viel geringeren Mengen auftritt. Wahrscheinlich ist, dass Manganoxyd flüchtig wird; hieraus liesse sich auch der oben erwähnte starke braune Rauch erklären.

Der Versuch hatte somit gezeigt, dass, obwohl Aluminium in genügender Menge zugegeben war, doch nicht alles Manganoxydul und Eisenoxydul reduziert wurde. Es

lag infolgedessen die Möglichkeit nahe, durch Vermindern des Aluminiumgehaltes auf das dem Sauerstoff der Wolframsäure entsprechende Mass, die Reaktion in folgendem Sinne zu leiten:

$$Fe(Mn)\ O\ WO_3 + Al_2 = W + Fe(Mn)\ Al_2\ O_4$$

Die Bildung dieses Spinells $Fe(Mn)\ Al_2\ O_4$, der auch in der Natur unter dem Namen Hercynit vorkommt, war wahrscheinlich sowohl wegen der überaus leichten Schmelzbarkeit der Schlacke beim ersten Versuch, als auch im Hinblick auf das Vorkommen von Oktaedern, die unter dem Mikroskope in der Schlacke gefunden wurden.

In diesen Mengenverhältnissen ausgeführt, verlief die Reaktion nicht mehr so heftig; doch schmolz die Schlacke immer noch bei heller Weissglut zu einer dünnflüssigen Masse. Man erhielt einen ziemlich blasigen, doch glatt geschmolzenen Regulus, der angeschlifien einen eisenähnlichen Glanz zeigte. Sein spezefisches Gewicht war etwa 12,5. Auf dem Bruch war er mattgrau und feinkörnig. Unter dem Mikroskope hatte er dieselbe Struktur wie der erste Regulus; sehr vereinzelt war Schlacke in kleinen Kügelchen eingesprengt. Die Schlacke war bräunlich und sehr blasig; sie enthielt nur wenig Metall in mikroskopisch kleinen Teilchen.

1,2084 gr des Regulus ergaben:

1,3814 gr	WO_3	= 90,66 % W
0,0059 gr	$Si\ O_2$	= 0,23 % Si
0,0840 gr	$Fe_2\ O_3$	= 4,87 % Fe
0,0543 gr	$Mn_3\ O_4$	= 3,25 % Mn
0,0271 gr	$Al_2\ O_3$	= 1,18 % Al
		100,99 %

0,4425 gr Schlacke ergaben:

0,2098 gr	WO_3	= 47,41 % WO_3
0,0316 gr	SiO_2	= 7,14 % $Si\ O_2$
0,0259 gr	$Fe_2\ O_3$	= 5,28 % Fe O
0,0221 gr	$Mn_3\ O_4$	= 7,81 % Mn O
0,1472 gr.	$Al_2\ O_3$	= 33,27 % $Al_2\ O_3$
0,0479 gr	Ca O	= 1,08 % Ca O
		101,99 %

Diese Analysen führten zu folgendem Schluss: Eisenoxydul und Manganoxydul waren zwar in geringeren Mengen reduziert worden, man hatte infolgedessen einen wolframreicheren Regulus erhalten; dafür waren aber nur zwei Drittel der im Wolframit enthaltenen Wolframsäure reduziert worden, das andere Drittel fand sich in der Schlacke. Ausserdem spricht dies Resultat gegen die Annahme, es entstünde nicht Aluminiumoxyd, sondern ein Spinell. Um diese Frage zu entscheiden, wurden Versuche gemacht, die oben erwähnten gelben Oktaeder aus der Schlacke zu isolieren. Leider war das spezifische Gewicht der einzelnen Bestandteile zu wenig verschieden, so dass weder mit Acetylentetrabromid noch mit Methylenjodid eine Trennung erzielt werden konnte.

Wie erwähnt, war bei dem Versuch sowohl die Schlacke als auch der Regulus stark blasig. Um besser geschmolzene Massen zu erhalten, wurde dem Reaktionsgemisch etwas Flussspat zugesetzt. Ein Gemisch mit ein Viertel Flussspat reagierte äusserst träge, es war sogar nahe am Verlöschen. Man erhielt bei diesem Versuch eine sehr unvollkommen geschmolzene Schlacke, in welcher insbesondere in den dem Boden des Tiegels nähergelegenen Teilen Metallpartikel bis zu Erbsengrösse eingeschlossen waren. Der Versuch hatte demnach ergeben, dass ein Zusatz von Flussspat die Schlacke nicht flüssiger macht und die Metallausbringung durchaus nicht erleichtert. Es konnte vermutet werden, dass die Menge des zugesetzten Flussspates eine zu grosse war und dass die Reaktion bei geringerem Flussspatzusatz in günstigerem Sinne verliefe. Aus diesem Grunde wurde der Flussspatzusatz auf ein Zehntel des Gewichtes der Mischung reduziert. Die Reaktion verlief jedoch auch diesmal sehr träge. Schlacke und Metall waren kaum besser zusammengeschmolzen wie beim vorhergehenden Versuch. Hieraus ergibt sich, dass ein Zusatz von Flussspat zur Erzeugung besser geschmolzener Produkte durchaus zwecklos ist.

Die Versuche hatten gezeigt, dass bei Anwendung geringerer Mengen von Aluminium ein höherprozentiges Metall

erhalten wurde. (90,66 % Wolfram gegen 80,14 % Wolfram). Man durfte daher erwarten, dass man bei Anwendung noch geringerer Mengen von Aluminium ein noch reineres Metall erhielte, natürlich auf Kosten der Ausbeute. Demgemäss wurden gemischt 304 gr Wolframit mit 45 gr Aluminiumgries, also mit fünf Sechstel der normalen Menge. Die Reaktion erfolgte mit mässiger Heftigkeit und ergab einen recht unvollkommen zusammengeschmolzenen Regnlus (etwa 20 gr) von mattgrauer Farbe und feinkörnigem Bruch. Die bräunlich graue Schlacke war sehr stark mit Metall durchsetzt; umgekehrt enthielt auch das Metall mehr Schlacke, als dies bisher der Fall war.

0,4142 des Metalles ergaben:

0,4458 gr WO_3	=	85,36 % W
0,0078 gr SiO_2	=	0,89 % Si
0,0265 gr Fe_2O_3	=	4,38 % Fe
0,0254 gr Mn_3O_4	=	4,42 % Mn
0,0134 gr Al_2O_3	=	1,71 % Al
0,0090 gr Ca O	=	2,19 % Ca
		98,95 %

Der Zweck war also nicht erreicht. Es wurde ein Metall gewonnen, welches wieder weniger Wolfram enthielt und ausserdem schlecht zusammengeschmolzen war.

Um die Wirkungen eines geringen Aluminiumgehaltes noch deutlicher zu erkennen, wurde ein Versuch angestellt mit 304 gr Wolframit und 36 gr Aluminiumgries, also nur vier Sechstel der normalen Menge. Das Gemisch brannte noch schlechter ab, als das vorhergehende. Es lieferte eine sehr stark blasige Schlacke von grünlicher Farbe und einige Gramm Metall, welche nur zum Teil geschmolzen waren. Auf den Bruchteilen war es mattgrau und feinkörnig, auf einer Schliffseite zeigte es hellen Metallglanz.

0.2708 gr des Metalles ergaben:

0,3038 gr WO_3	=	88,08 % W
0,0050 gr SiO_2	=	0,87 % Si
0,0122 gr Fe_2O_3	=	3,15 % Fe
0,0064 gr Mn_3O_4	=	1,70 % Mn
0,0218 gr Al_2O_3	=	4,28 % Al
0,0035 gr Ca O	=	0,93 % Ca
		99,91 %

Der Wolframgehalt war zwar etwas gestiegen, merkwürdigerweise aber auch der Gehalt an Aluminium. Die Ausbeute war dabei eine so schlechte, dass eine Verminderung des Aluminium-Zusatzes nicht mehr in Frage kommen konnte.

Die angeführten Versuche zeigen, dass es mit Leichtigkeit gelingt, aus Wolframit durch Zusatz von Aluminium eine Legierung von Wolfram, Eisen und Mangan herzustellen und zwar von solcher Zusammensetzung, beziehungsweise von so hohem Wolframgehalt, dass dieselbe mit Vorteil als Zusatz in der Stahlfabrikation verwendet werden könnte. Der gänzliche Mangel an Kohlenstoff kann dabei wohl als Vorteil ins Gewicht fallen. Dagegen war es nicht gelungen, auf diesem Wege selbst bei vermindertem Zusatz von Aluminium, ein reines Wolframmetall zu gewinnen. Interessant erscheint dabei die Tatsache, dass die Reduktion des Wolframits mit Aluminium teilweise in der Art erfolgt, dass neben Aluminiumoxyd ein Eisen-Manganspinell entsteht, dessen Bildung wohl Veranlassung gibt zu der leichten Schmelzbarkeit der Schlacke.

b. Verhalten der Wolfram-Eisen-Mangan-Legierungen gegen Säuren.

Gelegentlich einer analytischen Abhandlung „über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wolfram in Wolframstahl“ schreibt G. von Knorre[1]), dass beim Behandeln von Wolframstahl mit Salzsäure unter Luftabschluss sämtliches Wolfram als graues Pulver zurückbleibt.

Es war also immerhin daran zu denken, die durch Reduktion des Wolframits mit Aluminium erhaltenen Legierungen mit Säuren zu behandeln, um Eisen und Mangan herauszulösen und auf diese Weise Metallpulver von hohem Wolframgehalt zu bekommen. Die Metallreguli wurden pulverisiert und zunächst mit kalten konzentrierten Säuren übergossen. Salzsäure wirkte stürmisch unter lebhaftem

[1]) Ber. Chem. Ges. 38. 783.

Aufbrausen ein. Dabei wurden kleine Mengen einer siliciumorganischen Substanz in weissen Flocken abgeschieden, wie sie früher in unserem Laboratorium schon erhalten und untersucht worden sind.[1]) Salpetersäure wirkte nicht ganz so heftig ein, sie löste aber auch Wolfram teilweise, was man an der Bildung gelber Wolframsäure erkennen konnte. Konzentierte Schwefelsäure wirkte sehr langsam ein; sie löste sonderbarerweise vor allem das Mangan heraus. Ganz ähnlich, nur etwas ruhiger, wirkten die verdünnten Säuren. Wie leicht diese Legierungen angegriffen werden, geht daraus hervor, dass sogar 50%ige Essigsäure unter langsamer Gasentwicklung schon beträchtliche Mengen Eisen und Mangan in Lösung brachte. Beim Erhitzen verliefen natürlich alle diese Reaktionen entsprechend energischer. Da sich bei diesen qualitativen Vorversuchen Salzsäure als am geeignetsten erwiesen hatte, wurde mit dieser Säure ein genauer Versuch ausgeführt. Ein früher analysierter Regulus wurde gepulvert und solange mit frischen Mengen Salzsäure ausgekocht, bis sich in derselben Eisen und Mangan nicht mehr nachweisen liessen. Auf diese Weise wurde ein graues Metallpulver erhalten, das sich auffallend leicht aufs feinste zerreiben liess.

0,3944 gr desselben lieferten

0,4424 gr WO_3 =	98,96 % W	80,14 % W
0,0072 gr SiO_2 =	0,86 % Si	—
0,0225 gr Fe_2O_3 =	3,98 % Fe	10,33 % Fe
0,0205 gr Mn_3O_4 =	3,74 % Mn	5,76 % Mn
0,0158 gr Al_2O_3 =	2,13 % Al	2,24 % Al
—	— Ca	— Ca
	99,67 %	98,47 %

Zum Vergleich nebenstehend die Analyse des Metalles vor dem Behandeln mit Salzsäure.

Es war also eine bedeutende Verbesserung des Metalles eingetreten.

Vor einigen Monaten veröffentlichte G. Arrivan[2]) ein ähnliches Verfahren, um reines Wolfram zu erhalten. Er stellt zunächst eine reine Wolfram-Manganlegierung her durch Abbrennen folgender sonderbaren Mischung: 360 gr

[1]) W. Muthmann, L. Weiss u. J. Scheidemandel: Ann. Bd. 355, S. 116.
[2]) C. r. 143. 594. 96.

Mn_3O_4, 40 gr MnO_2, 150 gr Al, 100 gr WO_3 und 100 gr WO_2. Das erhaltene Produkt behandelt er nun mit Säuren. Hierbei soll nun das Mangan quantitativ herausgelöst werden, sogar schon durch verdünnte Essigsäure. Nach seinen Angaben bleibt als Rückstand ein graues Pulver von absolut reinem Wolfram.

Wie obige Analyse lehrt, konnte ein derartiges Resultat mit den Wolfram-Eisenmanganlegierungen nicht erhalten werden.

c) Reduktion von Wolframit mit Zinkpulver.

Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$Fe(Mn)WO_4 + 4\,Zn = 4\,ZnO + Fe(Mn) \times W$$

Der Versuch wurde ausgeführt, wie die früher beschriebenen, bei denen als Reduktionsmittel Aluminium diente. Er ergab ein absolut negatives Resultat. Das Gemisch brannte nicht einmal ab. Es erfolgte nur ein langsames Verbrennen des Zinks an der Luft, was sich durch ein Weiterglimmen der Masse bemerkbar machte.

d) Reduktion von Wolframit mit Magnesiumpulver.

Theoretisch konnten hierfür folgende Gleichungen angenommen werden:

$$Fe(Mn)WO_4 + 4\,Mg = 4\,MgO + Fe(Mn) \times W$$

oder analog der früher geäusserten Ansicht, es entstünde ein Spinell:

$$Fe(Mn)O \cdot WO_3 + 3\,Mg = W + Fe(Mn)O \cdot 3\,MgO$$

Die Reaktionsgemische wurden für beide Fälle hergestellt. Sie brannten ruhig aber entschieden ab; die dabei erzielte Temperatur war helle Weissglut. Als Produkt erhielt man in beiden Fällen eine schwarze zellige Masse, die jedoch keine Spur Metall enthielt. Ob vielleicht die Reduktion das braune Wolframoxyd WO_2 ergeben hatte, ob Reduktion überhaupt eingetreten oder aber ein Magnesiumwolframat entstanden war, konnte nicht festgestellt werden. Es verbreitete sich dabei ein starker weisser Rauch von Magnesiumoxyd.

3. Reduktion von Wolframit mit Kohle im elektrischen Ofen.

Ein derartiger Versuch wurde schon einmal ausgeführt von dem Franzosen Defacqz[1]). Derselbe mischt das Mineral mit 14% Zuckerkohle, und erhitzt dieses Gemisch 12 Minuten lang im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 950—1000 Amp. und 50 Volt. Er erhält so einen Regulus von 92% Wolfram, 0,5% Silizium, 2% Eisen und 5% Kohlenstoff. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass sein Metall vollkommen frei von Mangan ist. Verzichtet er übrigens auf das Schmelzen des Regulus, das heisst arbeitet er bei Temperaturen, welche die Schmelztemperatur des Wolframs nicht erreichen, so erhält er ein kohlenstoffreies, dafür allerdings schwammiges Metall.

Bei unseren Versuchen sollte natürlich darauf hingearbeitet werden, den Kohlenstoffgehalt des Metalls möglichst herabzudrücken und womöglich auch das Eisen und Mangan zu eliminieren. Das Gemisch von Kohle und Wolframit wurde entsprechend der Gleichung

$$Fe(Mn)WO_4 + 4C = Fe(Mn) \times W + 4CO$$

Das entspricht 15,6% Kohle, während Defacqz 14% verwendet. Verschmolzen wurden ungefähr 3 kg Wolframit. Als Kathode diente ein englischer Graphittiegel; er war mit einem Kitt aus Zuckersyrup und Kohle auf einer Graphitplatte, welche die Stromzuleitung trug, befestigt. Zur besseren Wärmeisolation war er vollständig in Chamottesand eingebaut. Als Anode wurde ein Stab aus Acheson-Graphit mit 26 mm Durchmesser verwendet. Eingeschmolzen wurde mit Lichtbogen, dieser wurde während des ganzen Versuches, der eine halbe Stunde dauerte, aufrechterhalten. Es verdampfte sehr viel Material, daher war der Lichtbogen ausserordentlich ruhig, und konnte bis auf etwa 25 mm auseinandergezogen werden Es wurde im Durchschnitt mit 200—250 Amp. gearbeitet. Die Spannung war zunächst lange konstant bei 25 Volt. Diese niedere Spannung ist der grossen Leitfähigkeit der erwähnten Dämpfe zuzuschreiben. Gegen Schluss der Schmelze stieg sie langsam bis auf 35 Volt.

[1]) C. r. 123. 1288.

Erhalten wurde ein sehr schön geschmolzenes feinkörniges Metall von weissgrauer Farbe und starkem Metallglanz. Es hatte ein Gewicht von 500 gr. Es war ungemein hart, dabei aber nicht sehr spröde, so dass es äusserst schwer zu zerkleinern war. Die in geringen Quantitäten eingesprengte Schlacke hatte eine gelblich grüne Farbe und ein porzellanartiges Aussehen.

0,3590 gr des Metalls ergaben:

0,3703 gr WO_3	=	81,81% W	92,0% W	Zum Vergleich diene nebenstehende die Analyse des Metalles v. Defacqz
0;0038 gr SiO_2	=	0,49% Si	0,5% Si	
0,0440 gr Fe_2O_3	=	8,62% Fe	2,0% Fe	
0,0235 gr Mn_3O_4	=	4,72% Mn	0,0% Mn	
0,0097 gr Ca O	=	1,94% Ca	—	
aus 0,5494 gr Metall 0,0431 CO_2	=	2,15% C	5,0% C	
		99,73%	99,50%	

Zur Kohlenstoffbestimmung wurde das Metall in ein Schiffchen gewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt; die entstandene Kohlensäure wurde in den gebräuchlichen Absorptionsgefässen absorbiert und gewogen. Die Verbrennung ging leicht und vollständig von statten.

0,0430 gr Schlacke ergaben:

0,0237 gr WO_3	=	55,06% WO_3	10% WO_3
0,0009 gr SiO_2	=	1,97% SiO_2	1% SiO_2
0,0003 gr Fe_2O_3	=	2,13% Fe O	4% Fe_2O_3
0,0025 gr Mn_3O_4	=	9,09% Mn O	—
0,0134 gr Ca O	=	31,15% Ca O	88% Ca O
		99,40%	103%

Nebenstehend zum Vergleich die von Defacqz erhaltene Schlacke.

Was die Resultate der Analysen betrifft, so ist folgendes zu sagen: Das Metall von Defacqz war zwar bedeutend wolframreicher, enthält aber dafür auch mehr Kohlenstoff; beide Unterschiede folgen wohl aus der erheblich höheren Stromstärke, die er angewendet hat. Trotzdem erscheint es unwahrscheinlich, dass sich das Mangan bei seinen Versuchen bis auf 0,00% verflüchtigt hat (er gibt ja auch in der Schlacke kein Mangan an).

Um nun die Verunreinigungen möglichst zu entfernen, wurde das Metall mit oxydischen Materialien (20% Wolfram-

säure und etwas Flusspat) verschmolzen. Zu dem Zwecke musste es fein pulverisiert werden. Hierbei trat die aussergewöhnliche Härte des Metalls in augenscheinlichster Weise zutage, indem kleine Splitter desselben in die Wandungen des verwendeten Stahlmörsers eindrangen und kaum mehr entfernt werden konnten. Die Apparatur war genau dieselbe wie bei der ersten Schmelze. Man arbeitete auch wieder durchgängig mit Lichtbogen. Zunächst wurde der Boden des Tiegels mit etwas Wolframsäure bedeckt, um eine direkte Berührung zwischen Metall und Kohle möglichst zu vermeiden. Hierauf wurde rasch das Gemenge von Metall und Wolframsäure eingetragen und etwas Flusspat als Flussmittel zugesetzt. Die Stromverhältnisse waren 180—200 Amp. bei 40 Volt. Es entstand ein schön geschmolzener, ziemlich harter Regulus, der dem ersten ganz ähnlich sah. Eine grüne Schlacke war wieder in kleinen Mengen eingesprengt.

0,4660 gr des Metalls ergaben

0,5085 gr	WO_3	=	86,54 % W
0,0085 gr	SiO_2	=	0,86 % Si
0,0555 gr	Fe_2O_3	=	8,34 % Fe
0,0115 gr	Mn_3O_4	=	1,78 % Mn
0,0119 gr	CaO	=	1,83 % Ca
aus 0,2111 gr Metall	0,0018 gr CO_2	=	0,24 % C
			99,59 %

In Bezug auf den Kohlenstoff war also der Zweck ziemlich erreicht; man hatte den Gehalt von 2,15 % auf 0,24 % heruntergedrückt. Auch Mangan war ziemlich viel verdampft (1,78 % gegen 4,72 %). Dagegen war der Eisengehalt ziemlich derselbe geblieben. Immerhin zeigte es sich, dass man durch Reduktion von Wolframit mit Kohle und nachfolgendes Schmelzen mit Wolframsäure eine sehr kohlenstoffarme Wolframeisenlegierung herstellen kann. Während das geschmolzene Metall von Defacqz einen Kohlenstoffgehalt von 5 % aufweist, enthält unser Regulus nur mehr 0,24 %.

II. Versuche, metallisches Wolfram aus Wolframsäure herzustellen.

1. Darstellung von Wolframsäure aus Wolframit.

Die erste Methode, Wolframsäure herzustellen, war die, Natriumwolframat mit Salzsäure zu zersetzen. Das Natriumwolframat wurde hergestellt nach einem von Oxland im Jahre 1848 angegebenen Verfahren: Das gepulverte Wolframerz wurde auf der Sohle eines Flammofens mit Soda und etwas Salpeter zusammengeschmolzen, und die Masse mit Wasser ausgelaugt; Eisen und Mangan blieben als Karbonate zurück, wolframsaures Natrium war in der Lösung und konnte durch Auskrystallisierenlassen gewonnen werden.

Ein von Wittstein[1]) schon im Jahre 1841 angegebenes Verfahren mag wohl eine schöne Wolframsäure geliefert haben, doch ist es technisch nicht anwendbar. Er schloss Wolframit auf, indem er 4 Teile Wolframit, 4 Teile Salpeter und 4 Teile Kaliumkarbonat zusammenschmolz, und die Schmelze mit 30 Teilen Wasser und 2 Teilen Alkohol auszog. Aus dem so erhaltenen Natriumsalz stellte er nun durch Fällen mit einem löslichen Calcimsalz das Calciumwolframat her, und zersetzte dieses mit Salzsäure. Interessant erscheint die Methode deshalb, weil sie den Umweg über das Calciumsalz macht; wir werden nun in Folgendem sehen, welche eigentümliche wichtige Rolle die Calciumverbindungen beim Aufschliessen von Wolframit spielen.

Auch die technische Methode von K. Christl[2]) scheut den Umweg über das Calciumwolframat nicht. Nach ihr wird der Wolframit aufgeschlossen durch Zusammenschmelzen mit Soda, durch Vermischen der erhaltenen Natriumwolframatlösung mit einer Lösung von Chlorcalcium das Calciumsalz hergestellt, und dieses mit Salz- oder Salpetersäure zersetzt. Auf diesem Wege erhält man

[1]) B. R. 33. 82.

[2]) Polyt. Zentralbl. 1853. 64. Dingl. polyt. Journ. 124. 398.

Wolframsäure von besonderer Reinheit und schön gelber Farbe.

Modernere Angaben über Aufschliessungsverfahren finden sich nur in zwei Patenten. Das eine von Egon Franz Joseph Clotten »Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframit« schliesst den Wolframit auf mit Bisulfat; bei einmaligem Schmelzen ist ein vollständiges Aufschliessen nicht zu erreichen; man schmilzt den Rückstand ein zweites Mal, diesmal unter Zusatz von ungelöschtem Kalk oder Kalksalzen. Das zweite der elektrochemischen Fabrik Kempen am Rhein von Dr. Brandenburg und Wegland »Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerz« verfährt ganz ähnlich, nur gibt es beim Aufschliessen noch Schwefelsäure zu. Auch hier ist wieder hinzuweisen auf die Verwendung von Calciumverbindungen. Der wohl etwas zu weitgehende Titel der beiden Patente erklärt sich daraus, dass die erhaltene Wolframsäure in nicht näher bezeichneter Weise »reduzierend auf Wolfram verschmolzen wird«. Man würde also besser von einem »Verfahren zur Gewinnung von Wolframsäure aus Wolframit« sprechen.

Um ein Bild über das Aufschliessen des Wolframits mit verschiedenen Substanzen zu gewinnen, wurden zunächst je 5 gr des gepulierten Minerals verarbeitet, nach den auf diesem Wege gewonnenen Resultaten wurde dann erst im

Schmelzen mit Soda:

5 gr Wolframit konnten beim Schmelzen mit Soda (25 gr) bei halbstündigem Erhitzen auf einem guten Teclubrenner in einer Operation vollständig aufgeschlossen werden. Vorteilhaft erwies es sich, statt Soda das leichter schmelzbare Natriumkaliumkarbonat zu verwenden.

Schmelzen mit Kaliumbisulfat:

5 gr Wolframit wurden mit 25 gr Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen. Dabei zeigte sich, dass eine Operation zum vollständigen Aufschliessen nicht genügt. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, die entstandene Wolfram-

säure mit Ammoniak weggelöst und der zurückgebliebene Wolframit zur Wägung gebracht. Auf diese Weise konnte ermittelt werden, dass 0,4 gr Wolframit nicht aufgeschlossen waren.

Aufschliessen mit konzentrierter Schwefelsäure:

5 gr Wolframit wurden mit 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht; hiezu waren 45 Minuten nötig. Es hinterblieb eine schwärzlich grüne Masse. Dieselbe wurde erst mit Wasser ausgezogen, um die Sulfate von Eisen und Mangan wegzulösen, dann zur Entfernung der entstandenen Wolframsäure mit Ammoniak behandelt. Man erhielt so einen Rückstand von 3 gr unaufgeschlossenem Wolframit. Die ganze Operation wurde nun einigemale wiederholt. Nach dreimaligem Abrauchen war ein Rückstand von 1 gr, nach viermaligem Abrauchen ein solcher von 0,2 gr unaufgeschlossenem Wolframit zu beobachten. Beim viermaligen Abrauchen mit einer Gesamtmenge von 80 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und einem Zeitaufwand von 3 Stunden waren demnach von 5 gr Wolframit 4,8 gr aufgeschlossen worden. Zu bemerken ist, dass der Wolframit nicht analysenfein gepulvert war, um möglichst unter technischen Verhältnissen zu arbeiten. Der Rückstand von 0,2 gr bestand aus gröberen Partikelchen von Wolframit und aus Quarzkörnchen.

Aufschliessen mit konzentrierter Salzsäure:

5 gr Wolframit wurden abgeraucht mit 20 cm^3 konzentrierter Salzsäure, was ungefähr 15 Minuten dauerte. Der Wolframit wurde kaum angegriffen; es war ganz wenig gelbe Wolframsäure entstanden.

Aufschliessen mit konzentrierter Salpetersäure:

Dieser Versuch lieferte ein vollständig negatives Resultat. Selbst nach zweimaligem Abrauchen mit je 20 cm^3 konzentrierter Salpetersäure in ungefähr einer halben Stunde konnte eine Einwirkung nicht konstatiert werden; es war keine Spur Wolframsäure entstanden.

Aufschliessen mit Königswasser:

5 gr Wolframit wurden abgeraucht mit 20 cm^3 Königswasser im Verlauf von 15 Minuten. Sogar hierbei wurde das Mineral nicht so stark angegriffen wie von der Schwefelsäure. Es blieb ein Rückstand von 4 gr unaufgeschlossenem Wolframit.

Aufschliessen mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure:

Beim Abrauchen von 5 gr Wolframit mit 20 cm^3 Flusssäure war etwas Wolframsäure entstanden; die Einwirkung war ungefähr so stark wie bei der konzentrierten Salzsäure.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass der Wolframit von Säuren sehr schwer angegriffen wird; relativ am leichtesten von konzentrierter Schwefelsäure. Doch genügt selbst beim Schmelzen mit Bisulfat nicht eine Operation, wie dies beim Schmelzen mit Soda der Fall ist.

Schmelzen mit Fluorammonium:

5 gr Wolframit wurden mit 15 gr Fluorammonium abgeraucht; es hinterblieb ein gelblich brauner Rückstand, der sich als schlecht aufgeschlossen erwies.

Nachdem nun die Einwirkung der hauptsächlichsten Säuren und der gebräuchlichen Aufschliessungsmittel (Soda, Kaliumbisulfat, Fluorammon) studiert waren, sollte die Wirkung einiger ferner liegender alkalischer Körper ermittelt werden.

Aufschliessen mit Natronlauge:

Dieser Versuch war völlig ergebnislos; die wässrige Natronlauge reagierte nicht im geringsten mit dem Wolframit.

Schmelzen mit Natriumhydroxyd.

5 gr Wolframit wurde mit 15 gr Natriumhydroxyd im Silbertiegel zusammengeschmolzen. Man erhielt eine grüne Schmelze, die sich in Wasser leicht löste unter Hinterlassung eines braunen Niederschlages von Eisenhydroxyd. Beim Kochen wurde die anfangs grüne Lösung zuerst rot,

und dann unter Ausscheidung von Braunstein farblos. Es zeigte sich, dass die ganze Menge Wolframit aufgeschlossen war, man konnte keine Spur eines unaufgeschlossenen Rückstandes beobachten.

Aufschliessen mit Aetzkalk:

5 gr Wolframit wurden mit 5 gr Aetzkalk gemischt und in einem Platintiegel 10 Minuten lang auf einem Teclubrenner geglüht. Die Masse war nach dem Glühen äusserlich fast unverändert, nur am Boden des Tiegels leicht zusammengebacken. Beim Behandeln mit Salzsäure zersetzte sich die Substanz wider Erwarten leicht unter ziemlich starker Erwärmung und Chlorentwicklung (bewirkt vom Mangan des Wolframits). Es wurde eine sehr schöne gelbe Wolframsäure abgeschieden. Der Rückstand von unaufgeschlossenem Wolframit betrug 1,5 gr.

Aufschliessen mit Aetzkalk unter Zusatz von Chlorcalcium:

Durch den Zusatz von Chlorcalcium war beabsichtigt, die Aufschliessung durch oberflächliches Schmelzen vollständiger zu machen. 5 gr Wolframit, 5 gr Aetzkalk und 2 gr Chlorcalcium wurden gemischt und wie beim vorigen Versuch angegeben, erhitzt. Die Masse war nicht gesintert, sie hatte stellenweise ein gelbliches Aussehen. Beim Behandeln mit Salzsäure zersetzte sie sich leicht und erwies sich als fast vollständig aufgeschlossen. Der Rückstand von naufgeschlossenem Wolframit betrug ungefähr 0,2 gr.

Aufschliessen mit Aetzkalk unter Zusatz von Kochsalz:

Das Kochsalz sollte denselben Zweck erfüllen, wie oben das Chlorcalcium. Der Versuch wurde ganz analog ausgeführt mit 5 gr Wolframit, 5 gr Aetzkalk und 2 gr Kochsalz. Die Masse war nach dem Glühen zu dreivierteln fest gesintert; besonders am Boden, wo die höchste Temperatur geherrscht hatte, war sie gelb gefärbt. Mit Salzsäure wurde sie leicht und vollständig zersetzt. Ein Rückstand von unaufgeschlossenem Wolframit konnte kaum wahrgenommen werden.

Aufschliessen mit Calciumcarbonat und Kochsalz[1]):

Das Carbonat wurde bei den angewendeten Temperaturen leicht zersetzt unter Bildung von Calciumoxyd; nun konnte angenommen werden, dass die entweichende Kohlensäure einen vorteilhaften Einfluss auf die Reaktion ausüben würde. 5 gr Wolframit wurden mit 5 gr Marmorpulver und 2 gr Kochsalz gemischt und 10 Minuten lang wie früher erhitzt. Die äusserlich unveränderte Masse zersetzte sich mit Salzsäure leicht und vollständig und lieferte eine körnige, schön gelbe Wolframsäure.

Diese Versuche hatten ergeben, dass die Methoden, den Wolframit mit Hilfe von Calciumverbindungen aufzuschliessen, technisch am aussichtsreichsten waren. Sie wurden nun in grösserem Masstabe mit je 200 gr Wolframit, mit verschiedenen Mengenverhältnissen und unter wechselnden Bedingungen ausgeführt. Das Gemisch von Wolframit und Aufschliessungsmittel wurde in einen hessischen Tiegel gefüllt und in einem kleinen Windofen erhitzt. Der Ofen wurde mit Holzkohlen angeheizt, dann mit Koks beschickt; den Wind lieferte ein von einem Motor angetriebener Ventilator. Mit dem Ofen konnten Temperaturen bis zu heller Weissglut erzeugt werden.

200 gr Wolframit, 200 gr Marmorpulver und 80 gr Kochsalz wurden 2 Stunden lang auf mittlere Temperaturen erhitzt. Die Masse war weder geschmolzen, noch gesintert nur etwas brockig geworden. Zum Teil war sie etwas gelblich gefärbt, und zwar besonders gegen den Boden des Tiegels hin. Beim Uebergiessen mit Salzsäure trat unter sehr starker Erwärmung heftige Chlorentwicklung ein; die Masse wurde leicht und vollständig zersetzt.

Um die Einwirkung der Temperatur und der Erhitzungsdauer kennen zu lernen, wurden zwei Versuche als Grenzfälle ausgeführt. Einmal wurde das Gemenge 2 Stunden lang auf die niederste Temperatur erhitzt, die

[1]) Jean gibt in den Ann. Chim. anal. appl. 9. 321 dieselbe Methode zur Aufschliessung von Wolframerz für quantitative Zwecke an.

im Windofen erzielt werden konnte (ungefähr 700°), dann als Extrem 6 Stunden lang auf Weissglut. In letzterem Fall war die Masse etwas gesintert, jedoch nicht geschmolzen; sie erwies sich weder besser noch schlechter aufgeschlossen als beim vorhergehenden Versuch. Es war somit festgestellt, dass ein „Totbrennen" nicht zu befürchten war; andererseits erschien es wichtig, das Minimum an Temperatur und Erhitzungsdauer festzustellen, bei dem unter sonst gleichen Bedingungen ein Aufschliessen eben noch vollständig erfolgte. Daher wurde eine Reihe von Versuchen angestellt unter Veränderung der Temperatur und der Erhitzungsdauer. Hiezu erwies sich der Windofen als nicht sehr zweckmässig, da seine Temperatur zu schwer zu regulieren war; vor allem konnten niedere Temperaturen mit ihm überhaupt nicht erzielt werden. Es wurde deshalb im Folgenden ein Rösler'scher Muffelofen verwendet; derselbe wurde mit Gas geheizt, und konnte sehr leicht auf beliebige Temperaturen eingestellt werden. Das Arbeiten in der Muffel bot auch inso ferne einen Vorzug, als es gestattete, die Temperaturen zu messen. Zu diesem Zwecke diente ein Thermoelement von Le Chatelier. Die erzielte Spannung erzeugte nun an einem Millivoltmeter von Keiser und Schmidt einen entsprechenden Ausschlag; das Instrument war so eingerichtet, dass man direkt die Temperaturen ablesen konnte.

In der Muffel war mit einem Tiegel natürlich nicht gut zu arbeiten. Ein Versuch mit einer kleinen Wanne aus Schmiedeisenblech verlief nicht günstig. Das Blech wurde sehr stark angegriffen, nach zwei Aufschliessungsversuchen war es so stark verbrannt, dass es auseinanderfiel. Nach diesen Erfahrungen wurden kleine Tröge aus Chamotte verwendet. Diese haben sich ausgezeichnet bewährt und wurden zu allen folgenden Versuchen benützt.

Eine längere Versuchsreihe führte zu dem Ergebnis dass zum Aufschliessen von 200 gr Wolframit ein Erhitzen von einer halben Stunde auf 600—700° vollkommen genügt.

Um festzustellen, ob der Zusatz von Kochsalz notwendig ist, wurden 200 gr Wolframit mit 200 gr Marmor-

pulver allein erhitzt. Die auf diese Weise erhaltene Masse wurde von Salzsäure fast gar nicht angegriffen, sie war vollständig unaufgeschlossen. Der Zusatz von Kochsalz ist demnach unbedingt nötig.

200 gr Wolframit, mit 200 gr Marmorpulver und 40 gr Kochsalz (gegenüber 80 gr bei den früheren Versuchen) waren nach dem Erhitzen etwas zusammengebacken aber sehr schlecht aufgeschlossen. Steigerte man dagegen die Menge des zugesetzten Marmors, so war das Resultat wieder zufriedenstellend. 200 gr Wolframit mit 400 gr Marmorpulver und 40 gr Kochsalz konnten nach dem Erhitzen von Salzsäure leicht und vollständig zersetzt werden.

Aufschliessen mit Chlorcalcium:

Dieser Versuch sollte zeigen, ob nicht das Chlorcalcium welches ja in der Technik weit billiger zu haben ist als Chlornatrium, das Kochsalz ersetzen könnte. Auf 200 gr Wolframit wurden 200 gr Chlorcalcium gestreut, und dies Gemenge eine halbe Stunde lang auf 600° erhitzt. Das Chlorcalcium schmolz mit dem Wolframit zu einer braunen Masse zusammen. Diese liess sich gut aus dem Chamottewännchen herausnehmen und war leicht zu zerkleinern. Mit Salzsäure behandelt, wurde sie leicht und vollständig zersetzt.

Aufschliessen mit Calciumkarbonat und Chlorcalcium:

Nach dem letzten Versuch war zu erwarten, dass beim Aufschliessen mit Marmor unter Zusatz von Chlorcalcium statt Kochsalz die günstigsten Resultate sich ergeben würden.

200 gr Wolframit, gemengt mit 100 gr Marmor wurden in den Chamottetrog gebracht und 100 gr Chlorcalcium aufgestreut. Die Masse war nach dem Erhitzen zusammengeschmolzen, sie konnte leicht zerrieben werden und schloss sich mit Salzsäure gut und vollständig auf.

200 gr Wolframit mit 50 gr Marmor und 50 gr Chlorcalcium erwiesen sich ebenfalls als vollständig aufgeschlossen. Doch ergab eine Reihe von Versuchen, dass dies Gemisch den unteren Grenzfall darstellte; ging man

mit dem Zusatz von Marmor oder dem von Chlorcalcium noch weiter herunter, so konnte eine Aufschliessung nur mehr zum Teil erzielt werden.

Eine Arbeit von F. Jean[1]) bespricht die Aufschliessung des Wolframits mit Aetzkalk. Jean verwendet 3% Aetzkalk und 20—30% Kochsalz, also bedeutend weniger Kalk und auch etwas weniger Kochsalz als hier verwendet wurde. Eine vollständige Aufschliessung mit diesen Mengenverhältnissen konnte ich nicht erzielen. Uebereinstimmend gibt er dagegen die Tatsache an, dass der Zusatz von Kochsalz (oder Natriumsulfat, Calciumchlorid) zur Aufschliessung unbedingt notwendig ist. Am Schluss der Arbeit schreibt er: „Da ich eine Erklärung der Rolle, welche diese löslichen Salze spielen, nicht finden kann, muss ich mich darauf beschränken, anzugeben, dass ihre Verwendung unbedingt notwendig ist, um ein vollständiges Aufschliessen des Wolframites zu sichern.“ Die Wirkung dieser leicht schmelzbaren Salze könnte man eventuell dahin erklären, dass sie Wolframit und Kalk in einem Schmelzfluss vereinigen und so leichter zur Reaktion bringen. Aber die Wirkung des Marmors selbst dürfte sehr schwer zu erklären sein. Denn (ausser bei Verwendung von Chlorcalcium, welches ja eine Schmelze erzeugt) kann man unter dem Mikroskop noch deutlich unveränderte Wolframitteilchen und weisse Kalkpartikelchen nebeneinander unterscheiden.

Aufschliessen mit Magnesiumverbindungen:

Bei der Verwendung von Magnesit an Stelle von Marmor wurde die Kohlensäure leichter abgegeben; es war auch zu erwarten, dass das Magnesiumoxyd energischer wirke als Calciumoxyd.

200 gr Wolframit mit 200 gr Magnesit und 80 gr Kochsalz ergaben einen vollkommen fest zusammengeschmolzenen Block von tief dunkelroter, fast schwarzer Farbe und krystallinischer Struktur. Mit Salzsäure trat zwar eine starke Chlorentwicklung ein, doch wurde die Masse nur ganz schlecht

[1]) C. r. 81. 95.

aufgeschlossen. Versuche mit Magnesiumchlorid (200 gr Wolframit mit 200 gr Magnesiumchlorid) und Carnallit (200 gr Wolframit mit 200 gr Carnallit) ergaben immer das gleiche Resultat: Im Gegensatz zu den Aufschliessungen mit Calciumverbindungen erhielt man hier dunkelbraunrote, fest zusammengeschmolzene Massen, die von Salzsäure nur sehr schwer angegriffen wurden. Zum Aufschliessen sind daher die Magnesiaverbindungen völlig ungeeignet.

Ein bemerkenswertes Resultat lieferte ein Versuch, bei dem 1 kg Wolframit zusammengeschmolzen wurde mit 80 gr schlesischem Magnesit und 100 gr Kochsalz. Das Erhitzen erfolgte im Windofen und wurde 5 Stunden lang bei hohen Temperaturen fortgesetzt. Als Produkt ergab sich eine vollkommen geschmolzene, braunrote harte Masse von krystallinischer Struktur, die durchsetzt war mit Drusen von diamantglänzenden rubinroten Nadeln von sehr schöner Ausbildung; es wurden solche von einer Länge bis zu 3 mm beobachtet. Die Krystalle wurden auf mechanischem Wege isoliert und einzeln untersucht. Gegen Säuren erwiesen sie sich als äusserst widerstandsfähig. Hieraus liessen sich die schlechten Resultate der Ausschliessungsversuche mit Magnesiumverbindungen leicht erklären. Eine qualitative Untersuchung ergab die Abwesenheit von Chlor und Natrium. Zur quantitativen Analyse wurden sie mit Soda aufgeschlossen.

0,1268 gr ergaben:		Aquivalent-Verhältnis.	
0,0877 gr WO_3	= 69,16% WO_3	0,2981	0,3451
0,0036 gr SiO_2	= 2,84% SiO_2	0,0470	
0,0074 gr Fe_2O_3	= 5,26% FeO	0,0731	0,6145
0,0048 gr Mn_3O_4	= 3,52% MnO	0,0496	
0,0005 gr CaO	= 0,40% CaO	0,0072	
0,0691 gr $Mg_2P_2O_7$	= 19,56% MgO	0,4848	
	100,74%		

Das Verhältnis von Säure zu Metalloxyd ist somit annähernd 1:2. Als Formel ergäbe sich also $Mg{\cdot}OMgWO_4$, wobei Magnesium durch Eisen, Mangan, Calcium teilweise

ersetzt ist. Das Misslingen der Versuche, Wolframit mit Magnesiaverbindungen aufzuschliessen, ist wohl auf die Bildung dieses Magnesiumwolframates zurückzuführen, das von Säuren kaum angegriffen wird. Im Gegensatz hiezu kommt es beim Arbeiten mit Calciumverbindungen entweder überhaupt nicht zur Bildung eines Calciumwolframates, oder dieses wird von Säuren sehr leicht zersetzt.

2a. Reduktion von Wolframsäure mit Aluminium.

Diese Methode ist schon so durchgearbeitet, und auch in der Technik bereits in Verwendung, so dass es unnötig erschien. noch ausgedehntere Versuche auszuführen.

Auf der fünften Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft referierte E. Goldschmidt-Essen[1]) »über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung von schwer schmelzbaren kohlefreien Metallen«. Neu war hierbei weniger die Verwendung des Aluminiums als Reduktionsmittel, als vielmehr die Art, wie die ausserordentlich heftige Reaktion technisch brauchbar gemacht wurde. Goldschmidt erhitzte das Reaktionsgemisch nicht von aussen, sondern leitete die Reaktion nur an einem Punkte ein Sie pflanzt sich dann rasch durch die ganze Masse hin fort, so dass der Prozess von einem Wärme verbrauchenden in einen Wärme liefernden umgewandelt war. Nähere Angaben über die Reduktion von Wolframsäure macht er nicht, doch bringt er ein schön geschmolzenes Wolfram, das auf diesem Wege hergestellt ist, in den Handel.

Detailliertere Angaben finden sich bei A. Stavenhagen[2]) Am wichtigsten erscheint mir hieraus, dass er ein aluminiumfreies Wolfram auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Wolframsäure durch Reduktion mit Aluminium direkt nicht erhalten konnte. Auch bekam er keinen geschmolzenen Regulus, sondern nur eine poröse Sintermasse. (Im Gegensatz zu dieser Angabe wurde bei einem eigenen Versuch durch einfaches Abbrennen eines

[1]) Z. f. Elektroch. 4. 493.
[2]) Ber. Chem. Ges. 32. 1513.

Gemisches von Wolframsäure und Aluminium ein schön geschmolzener, krystallinischer Regulus erhalten). Um die Schmelztemperatur des Wolframs zu erreichen, brachte Stavenhagen nach dem Vorschlage von A. Borchers ein Gemisch von Wolframsäure und Aluminium mit ein Drittel des Volumens flüssiger Luft zur Entzündung.[1]) Er erhielt dabei einen vollkommen durchgeschmolzenen Wolframregulus, der fast frei von Aluminium war. Der Mechanismus der Reaktion wird allerdings nicht recht klar. Eine weitere Arbeit von A Stavenhagen gemeinsam mit E. Schuchard[2]) berichtet über die Herstellung von Legierungen, durch Reduktion von Oxydgemischen mit Aluminium.

2b. Reduktion von Wolframsäure mit Zink.

Zunächst wurde ein Versuch vollkommen analog den Goldschmidtschen Versuchen angestellt. Wolframtrioxyd wurde gemischt mit Zinkpulver nach der Gleichung

$$WO_3 + 3\,Zn = W + 3\,ZnO$$

und mit Zündmischung zur Reaktion gebracht. Die Masse kam zum Glühen, ein eigentliches Abbrennen war jedoch nicht zu beobachten. Das Weiterglimmen kam wohl hauptsächlich daher, dass das Zink langsam verbrannte. Als Produkt erhielt man eine pulverförmige Masse, die ein Gemisch darstellte von weissem Zinkstaub mit unverbrauchtem Zink, gelber Wolframsäure und blauem Wolframoxyd. Ob die Reduktion teilweise bis zur Wolframbildung verlaufen war, konnte zunächst nicht festgestellt werden. Um einige Klarheit hierüber zu gewinnen, wurde etwas von dem Pulver auf einem Objektträger unter dem Mikroskop mit Salzsäure behandelt. Dabei konnte man deutlich wahrnehmen, dass die vorhandenen Metallpartikel zweierlei Natur waren: Die einen, welche in der überwiegenden Mehrzahl vorhanden waren, lösten sich leicht in Salzsäure auf; in der Minderzahl waren dagegen Metallteilchen da, die von der Säure nicht angegriffen wurden, also wohl als

[1]) Ber. Chem. Ges. 32. 3064.
[2]) Ber. Chem. Ges. 35. 909.

Wolfram angesprochen werden durften. Es war also Metall, wenn auch in verschwindender Menge, gebildet worden.

Delépine[1]) gibt nun ein Verfahren an, mit dem er 99,9—100% pulverförmiges Metall erhalten haben will. Er erhitzt ein Gemenge von einem Teil Wolframsäure und eineinhalb Teilen reinsten gepulverten Zinks so lange bei Rotglut, bis kein Zink mehr wegdestilliert. Das so erhaltene Gemisch von Wolfram, Wolframsäure, Zinkoxyd wäscht er nun mit Salzsäure und hierauf mit Pottaschelösung; hierauf erhitzt er das Pulver in einem Wasserstoffstrom auf Rotglut (!!), und erhält auf diese Weise ein Metall von der oben angegebenen Reinheit.

Der Versuch wurde genau nach den Angaben ausgeführt. Das Zink destillierte fort, indem es an der Oberfläche der Mischung mit heller bläulicher Flamme verbrannte. Sobald dies nicht mehr zu beobachten war, wurde unterbrochen. Im Tiegel fand sich eine zellige, rötlichbraune Masse, die jedoch keine Spur Metall enthielt. Der Versuch war genau in den gleichen Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen ausgeführt worden, wie Delépine sie angibt. Das negative Resultat erscheint um so merkwürdiger, als Moissan gerade diese Methode als technisch aussichtsreich bezeichnet.

2c. Reduktion von Wolframsäure mit Mischmetall.

Unter Mischmetall versteht man eine Legierung der seltenen Erdmetalle von ungefähr folgender Zusammensetzung: 45% Cer, 20% Didym, 20% Lanthan, 15% Samarium, Gadolinium, Yttrium, Erbium. Erhalten wird es durch Schmelzelektrolyse der Chloride der seltenen Erden.[2]) Zur Ausführung von Goldschmidtschen Reaktionen ist es an Stelle von Aluminium hervorragend geeignet. Es hat eine sehr hohe Verbrennungswärme, nämlich 78,8 Calorien pro Grammäquivalent. Dabei ist seine Entzündungs-

[1]) C. r. 131. 184.

[2]) Muthmann, Hofer, Weiss. Ann. Ch. Pharm. Lieb. 320. 231 (1901) und 325. 261 (1902) 331. 1 (1904).

temperatur sehr nieder (150°), und ausserdem besitzen die entstehenden Mischoxyde einen verhältnismässig niederen Schmelzpunkt. L. Weiss und O. Aichel[1]) führten in unserem Laboratorium eine grössere Arbeit aus »über die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen.«. Im Laufe derselben hatten sie auch versucht, Wolframsäure zu reduzieren. Sie konnten jedoch keinen Regulus bekommen; das entstandene Wolfram war in silberweissen Flittern durch die ganze geschmolzene Masse verteilt. Es war aber zu erwarten, dass bei etwas grösseren Quantitäten das Metall zum Zusammenschmelzen gebracht werden konnte.

Es wurden nach der Gleichung

$$WO_3 + R_2 = W + R_2O_3$$

45 gr Mischmetall mit 37 gr Wolframsäure zur Reaktion gebracht Das Mischmetall wurde in Form von feinen Drehspähnen verwendet. Das Gemenge wurde möglichst fest in einen hessischen Tiegel gepresst; durch das Einpressen sollte die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt werden. Entzündet wurde mit der gewöhnlichen Zündmasse; das Abbrennen erfolgte rapid unter enormer Wärmeentwicklung. Man erhielt auf diese Weise einen vollkommen geschmolzenen stark glänzenden Regulus von grauweisser Farbe und krystallinischer Struktur. An manchen Stellen liessen sich deutlich nadelförmige Gebilde erkennen. Leider liessen sich dieselben nicht herauspräparieren, so dass eine krystallographische Untersuchung nicht möglich war. Eingehüllt war das Metall in schön geschmolzene, braune Ceritoxyde. Die Analyse des Metalles ergab 86,92% W und 7,90% Si. Seltene Erden und Eisen waren in Spuren vorhanden. Der Siliziumgehalt des Metalles erklärt sich dadurch, dass bei Ausführung des Versuches nur ein hessischer Tiegel verwendet werden konnte, und nicht, wie Weiss und Aichel dies vorschreiben, ein mit Magnesia gefütterter. Als Folge dieses Siliziumgehaltes zeigte das Metall eine ungewöhnliche Härte, war jedoch dabei sehr spröd. Das spezifische Gewicht des Metalles wurde mit Hilfe des Muthmannschen Pyknometers bestimmt: 5,4610 gr Metall zeigten einen Auftrieb

[1]) Ann. Ch. Pharm. Lieb. 337. 370.

von 0,4610 cm^3 Wasser (von 18,5°). Hieraus berechnet sich das spezifische Gewicht des Metalles zu 13,1284.

Nach Vigouroux[1]) hat Wolframsilizid die Formel Si_3W_2, enthält also 18,79% Si. Ein Produkt mit ungefähr 8% Silizium darf man daher wohl noch »Metall« nennen, wenn auch das Resultat nicht gerade glänzend zu nennen ist.

2d. Reduktion von Wolframsäure mit Calcium.

Das Calcium hat wohl auch eine ziemlich hohe Verbrennungswärme, nämlich 80,1 Calorien pro Grammäquivalent. Die Unschmelzbarkeit seines Oxyds und die hohe Entzündungstemperatur des Metalles machten aber den Erfolg des Versuches von Anfang an sehr zweifelhaft. Daher setzte man dem Gemisch

$$WO_3 + 3\,Ca = W + 3\,CaO$$

etwas Flusspat als Flussmittel zu. Das Calcium wurde in feinen Drehspänen verwendet. Das Gemisch brannte rasch und gut ab, schmolz aber äusserst schlecht. Im Tiegel fand sich eine weissliche, fast ungeschmolzene Masse, die nur in sehr geringen Quantitäten kleine Wolframpartikelchen (mikroskopisch) enthielt.

3. Elektrolyse von Wolframsäure.

Die Idee war, Wolframsäure zu schmelzen und der Wirkung des elektrischen Stromes in der Weise auszusetzen, dass kathodisch Wolfram, anodisch Sauerstoff in Form von Kohlenoxyd abgeschieden wurden. Da zunächst ein Vorversuch nötig war, um die Schmelzbarkeit der Wolframsäure zu studieren, wurde ein gewöhnlicher Graphittiegel von 300 cm^3 Inhalt als Kathode verwendet. Wie schon früher beschrieben, wurde er auf eine Graphitplatte aufgekittet und in Chamottesand eingebaut. Als Anode fungierte ein Stab aus Acheson-Graphit von 16 mm Durchmesser. Das Einschmelzen wurde ohne Anwendung eines Glühstäbchens vorgenommen, da man für die Wolframsäure von vornherein einen sehr hohen Schmelzpunkt erwarten konnte. Die Erhitzung mit dem Glühstäbchen hätte kaum aus-

[1]) C. r. 127. 393.

gereicht. Es wurde daher sofort mit Lichtbogenerhitzung begonnen. Angewendet wurden hierzu 150—200 Amp. bei 65 Volt. Die Wolframsäure schmilzt ausserordentlich schwer zu einer zähen Masse, aus der man lange Fäden ziehen konnte. Dass eine Reduktion eingetreten war (wahrscheinlich durch den Kohlenstoff der Elektroden) sah man daran, dass diese Fäden eine wunderschöne blaue Farbe hatten. Im Tiegel befand sich eine teigige Masse; ein eigentlicher Schmelzfluss konnte nicht erzielt werden. Da es auch nicht gelang, eine Benetzung dauernd aufrecht zu erhalten, wurde der Versuch schliesslich abgebrochen.

Wider alles Erwarten fand man die Wände des Tiegels ausgekleidet mit einer metallischen Schicht, welche beim Anschleifen lebhaften Metallglanz annahm. Sie besass eine hohe Härte, so dass Glas mit Leichtigkeit geritzt wurde. Der Tiegel war erfüllt von einer blauen, glasigen Masse, die ebenfalls eine grosse Härte besass. Sie durfte wohl als geschmolzenes Wolframoxyd W_2O_5 angesprochen werden.

Die Analyse mit 0,1716 gr Metall ergab

0,1848 gr WO_3	=	85,44 % W (+ Si)
0,0298 gr Fe_2O_3	=	12,15 % Fe
0,0089 gr Al_2O_3	=	2,76 % Al
		Spuren Ca
		100,35 %

Kohlenstoffbestimmungen wurden nur bei endgültigen Versuchen ausgeführt, da zunächst nur der Wolframgehalt interessierte. Auffällig ist der hohe Eisengehalt sowie der Gehalt an Aluminium, Diese Verunreinigungen stammen aus dem englischen Graphittiegel. Die verwendete Wolframsäure war fast eisenfrei und enthielt nur minimale Spuren von Aluminium.

Eine Elektrolyse von Wolframsäure ist also durchzuführen. Um ein reineres Produkt zu bekommen, musste vor allem der gewöhnliche Graphittiegel ausgeschaltet werden; beim nächsten Versuch wurde daher Acheson-Graphit verwendet. Ausserdem war es wichtig, die Stromdichte an der Kathode zu steigern. Es ist klar, dass man bei Verwendung eines Tiegels als Kathode nur kleine Stromdichten

erzielen kann. Diesem Uebelstand abzuhelfen, diente folgende Anordnung: In einem hessischen Tiegel wurde ein Graphitrohr von 46 mm äusseren Durchmesser so eingestellt dass es die Tiegelwände nahe dem Boden berührte; dieses Rohr (mit 3 mm Wandstärke) stellte die Anode dar. Als Kathode wurde von oben her ein nach unten sich stark verjüngender Graphitstab in den Zylinder gesteckt. Die Kathodenstromdichte sollte hierdurch so gross gemacht werden, dass sich das Metall in tropfbar flüssigem Zustande abscheiden sollte. Am Boden des Tiegels befand sich stets ungeschmolzene Wolframsäure; diese sollte die Metalltropfen einhüllen und so vor dem Verbrennen schützen. Das Einschmelzen wurde durch einfachen Kurzschluss und Lichtbogen erzielt. Die Stromverhältnisse waren dabei 300 bis 350 Amp. mit 30—60 Volt. Der Verlauf der Elektrolyse war äusserst unruhig. Die Lichtwirkung war ungemein intensiv, so dass bei den Experimentierenden heftige Augenentzündungen auftraten. Die Elektrolyse wurde 15 Minuten lang in Gang erhalten. Nach dem Versuch war der Boden des Tiegels ungefähr 3 cm hoch mit unveränderter Wolframsäure bedeckt, wie es ja beabsichtigt war; darüber lagerte eine ungeschmolzene Schicht von blauem Oxyd; hierauf ungefähr 12 mm dick eine gesinterte Masse von violetter Farbe; ganz oben befand sich eine glasig geschmolzene Schicht von blauer Farbe, worin zum Teil ansehnliche rundgeschmolzene Metallstücke eingebettet waren. An der Stelle, wo der Graphitzylinder am hessischen Tiegel aufstand, war ein Metallring von einer Dicke bis zu 4 mm entstanden. Der untere Teil der Kathode war mit warzenförmigen Metalltropfen besetzt. Dass sich das Metall nicht an einem einheitlichen Ort befand, war bei der Heftigkeit der Elektrolyse leicht zu verstehen. Zur Analyse diente ein Metalltropfen, der an der Spitze der Kathode hing; derselbe ergab 90,49 % W und 0,88 % Si. Eisen, Aluminium, Calcium waren in Spuren vorhanden, wurden aber nicht bestimmt. Eine Kohlenstoffbestimmung konnte leider nicht ausgeführt werden, da nicht genügend analysenreines Metall vorlag.

Beim Zerschlagen des als Anode dienenden Graphitzylinders zeigte sich flächenweise ein metallischer Ueberzug. Es lag demnach sehr nahe, die ganze Reaktion nicht als Elektrolyse aufzufassen, sondern als rein thermische Reduktion von Wolframsäure mit Kohle. Um hierüber Klarheit zu bekommen, wurde ein kleiner Versuch bewerkstelligt:

Einschmelzen von Wolframsäure mit Glühstäbchen.

Hierbei sollte konstatiert werden, ob das Glühstäbchen einen Ueberzug von Metall erhielt oder nicht Sollte dies der Fall sein, so war bewiesen, dass das obige Metall durch einfache Reduktion entstanden sein konnte. Der Versuch wurde ungefähr 10 Minuten lang mit 65 Volt und 350 Amp. aufrecht erhalten. Es zeigte sich, dass sowohl das Glühstäbchen als auch der Tiegel vollkommen frei von Metall waren. Es konnte somit nicht mehr bezweifelt werden, dass das Metall wirklich durch Elektrolyse der Wolframsäure entstanden war.

Elektrolyse von Wolframsäure in Kryolith.

Bekanntlich wird Aluminium fabrikmässig in der Weise hergestellt, dass man Aluminiumoxyd in geschmolzenem Kryolith löst, die Schmelze durch den elektrischen Strom sowohl in Fluss hält als auch elektrolysiert, und in dem Masse Aluminiumoxyd zusetzt, als Aluminium ausgeschieden wird. Nähere, vor allem geschichtliche Angaben siehe Borchers, Elektro-Metallurgie 1903, Seite 127.

Es sollte nun versucht werden, diese Arbeitsweise auf das Wolfram zu übertragen. Die Apparatur war dieselbe, wie bei den früheren Versuchen. Als Kathode fungierte ein Graphittiegel, der erhalten wurde durch Ausbohren eines Acheson-Graphitblockes von 100 mm Durchmesser. Er wurde, wie früher, auf eine Graphitplatte aufgekittet und in Sand eingebaut. Anode war ein Graphitstab von 16 mm Durchmesser. Eingeschmolzen wurde mit Glühstäbchen. Dabei setzte man dem Kryolith von Anfang an etwas Wolframsäure zu, um bei einem etwaigen Versagen der Stromleitung durch das Stäbchen die Spannung nicht

zu hoch zu bekommen. Eingeschmolzen wurde mit 150 bis 200 Amp. und 75 Volt. Nach dem Herausnehmen des Glühstäbchen zeigte sich eine Badspannung von 60 Volt. Eine gute Benetzung konnte nicht erzielt werden. Jetzt wurde Wolframsäure eingetragen, die sich in dem geschmolzenen Kryolith glatt auflöste. Dadurch sank die Spannung von 60 Volt auf 10—15 Volt. Durch sehr reichliches Eintragen von Wolframsäure konnte endlich eine vorzügliche Benetzung bei 13—14 Volt aufrecht erhalten werden. (Die Aluminiumtechnik arbeitet mit 7,5 Volt und weniger). Die Stromstärke betrug während der Elektrolyse im Durchschnitt 250 Amp. Die Elektrolyse verlief äusserst ruhig. Die Temperatur der Schmelze war etwa 1000°. Nach dem Erkalten war der Tiegel angefüllt mit einer homogenen Masse von grauer Farbe, vollkommen gleich der des metallischen Wolframs. An einzelnen Stellen waren vollkommen geschmolzene Metallkügelchen bis zu 0,5 mm Durchmesser eingesprengt. Die Masse wurde pulverisiert und geschlämmt. Als Rückstand erhielt man ein glänzendes stahlgraues Pulver von hohem spezifischen Gewicht.

0,1852 gr des Metallpulvers ergaben

0,2250 gr WO_3	=	96,34 % W
0,0024 gr SiO_2	=	0,61 % Si
0,0020 gr Fe_2O_3	=	0,74 % Fe
0,0084 gr Al_2O_3	=	2,41 % Al
		Spuren Ca
		100,10 %

Man hatte also ein ziemlich reines Wolframmetall erhalten, und zwar in geschmolzenem Zustande, wenn auch nur in Form kleiner Kügelchen. Die Ansicht, welche Borchers[1]) äussert: »Die Elektrolyse von in geschmolzenen Salzen gelösten Wolframverbindungen ist wegen des hohen Schmelzpunktes des Metalls ziemlich aussichtslos, wenn man nicht auf Aluminium- und andere leicht schmelzbare Wolframlegierungen hinarbeiten will« ist somit mindestens zu radikal ausgesprochen.

[1]) Elektro-Metallurgie 1903. 515.

Es sollte vor allem darauf hingearbeitet werden, besser geschmolzenes Metall zu bekommen. Um höhere Temperaturen zu erzielen, wurde nun folgender Weg eingeschlagen: man elektrolysierte nicht mehr ein Gemisch von Kryolith und Wolframsäure, sondern setzte noch Aluminiumoxyd zu. Aluminiumoxyd, gelöst in Kryolith, liefert bei der Elektrolyse bekanntlich Aluminium; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolframsäure scheidet es nun nach Goldschmidt Wolfram ab. Bei dieser Reaktion wird ausserordentlich viel Wärme frei; diese sollte nutzbar gemacht werden, das Metall zu schmelzen. Ausserdem ist die Zersetzungsspannung von Aluminiumoxyd grösser als die der Wolframsäure.

Die Apparatur war die gleiche wie beim vorigen Versuch. Eingeschmolzen wurde mit Hilfe eines Glühstäbchens, wobei dem Kryolith wieder von Anfang an etwas Wolframsäure und Aluminiumoxyd zugesetzt wurde. Da die Masse ziemlich schwer schmolz, mussten 200—300 Amp. angewendet werden bei 65 Volt Spannung. Nach 20 Minuten wurde das Glühstäbchen entfernt, doch konnte eine Benetzung zunächst noch nicht erzielt werden. Die Temperatur betrug mindestens 1000°. Durch Eintragen sehr bedeutender Mengen von Wolframsäure und Aluminiumoxyd konnte endlich Benetzung der Anode aufrecht erhalten werden bei einer Badspannung von 30—40 Volt. Weiteres Eintragen von Wolframsäure drückte die Spannung bis auf 20 Volt herunter. Dabei stieg die Temperatur ganz ausserordentlich auf mindestens 1500°. Durch weiter fortgesetztes Eintragen von Wolframsäure und Aluminiumoxyd ist die Spannung merkwürdigerweise nicht mehr zu erniedrigen, sondern sie steigt ganz beträchtlich bis auf 65 Volt. Zugabe von Kryolith dagegen erniedrigt die Spannung wieder bis auf ungefähr 24 Volt; bei weiterem Zusatz stieg die Spannung wieder, und es konnte keine Benetzung mehr erzielt werden. Die hohe Spannung von über 20 Volt deutete darauf hin, dass die Entfernung der Anode vom Tiegelboden eine zu grosse war. Tatsächlich zeigte es sich, dass die Anode ungemein stark angegriffen war; sie hatte mindestens 40 mm

in der Länge verloren. Ihre Spitze war auf diese Weise zu weit vom Boden entfernt. Die Elektrolyse hatte 40 Minuten gedauert.

Erhalten wurde eine homogene graue Masse von emailleartigem Aussehen. In der Nähe des Bodens zeigten sich dendritische Gebilde von Metall. Dasselbe wurde durch Pulverisieren der Schmelze, Sieben und Schlämmen ausgebracht. Es hinterblieb bei dieser Behandlung als ein schweres, glänzendes Pulver von grauer Farbe. Der eigentliche Zweck des Versuches war allerdings nicht erreicht; denn der Vergleich des Metalles mit dem beim vorigen Versuch erhaltenen, lehrte. dass die Flitter ebenso klein und ausserdem schlechter geschmolzen waren.

III. Versuche, metallisches Wolfram aus Wolframaten herzustellen.

1. Reduktion von Calciumwolframat mit Aluminium.

Nachdem durch Reduktion des Wolframits mit Aluminium ganz gute Resultate erzielt worden waren, sollte versucht werden, auch andere Wolframate in dieser Weise zu reduzieren. Am nächsten lag es, hierzu das zweitwichtigste Wolframerz, das Calciumwolframat, zu verwenden. Da ein natürlicher Scheelit nicht zur Verfügung stand, wurde es auf folgendem Weg hergestellt: Man löste die aus Wolframit hergestellte Wolframsäure in Ammoniak, filtrierte vom Rückstand (der aus Metawolframaten und etwas Kieselsäure bestand) ab, und fällte die fast neutralisierte Lösung mit Chlorcalciumlösung; als sich bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr bildete, wurde ganz schwach angesäuert und dann der Niederschlag abgenutscht und ausgewaschen. Auf diesem Wege hergestellt, ist das Calciumwolframat ein schweres, äusserst feinkörniges Pulver von rein weisser Farbe.

Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$Ca\,WO_4 + Al_2 = W + Ca\,O \cdot Al_2\,O_3$$

Das Aluminium wurde in Pulverform verwendet. Zur Entzündung diente die bekannte Zündmasse Die Mischung

brannte mit ziemlicher Heftigkeit ab. Nach dem Erkalten fand sich eine zum Teil blasige, zum Teil glatt geschmolzene Schlacke von pomeranzenbrauner Farbe, in der kleine geschmolzene Metallstückchen verteilt waren. Da eine mechanische Trennung derselben von der Schlacke sehr schwer auszuführen war, wurde versucht, die Schlacke in der Hitze mit konzentrierter Schwefelsäure aufzuschliessen. Dies gelingt ziemlich gut unter oberflächliche Blaufärbung des Metalls.

0,1400 gr Metall ergaben:

0,1648 gr WO_3	=	93,36 % W
0,0052 gr SiO_2	=	1,75 % Si
0,0097 gr Al_2O_3	=	3,68 % Al
0,0043 gr CaO	=	2,18 % Ca
		100,97 %

Das Metall hat also einen ziemlich hohen Wolframgehalt.

2. Elektrolyse von Baryumwolframat.

Es sollte versucht werden, eine Elektrolyse des geschmolzenen Baryumwolframats durchzuführen. Man glaubte hierbei erwarten zu dürfen, dass kathodisch primär Baryum abgeschieden wurde, und dass dieses auf die Wolframsäure reduzierend einwirkte. Es hätte also zu der Schmelztemperatur, hervorgebracht durch die Stromenergie, eine ziemlich beträchtliche Reduktionswärme des Vorgangs

$$WO_3 + 3\,Ba = W + 3\,BaO$$

hinzutreten müssen.

Das Baryumwolframat war (wie das Calciumwolframat) durch Fällen einer fast neutralisierten Lösung von Wolframsäure in Ammoniak mit Chlorbaryumlösung erhalten werden. Es stellte ein schweres, feines weisses Pulver dar.

Beim ersten orientierenden Versuch diente als Kathode ein gewöhnlicher Graphittiegel, der wie bei den früheren Versuchen auf eine Graphitplatte montiert und in Sand ein-

gebaut wurde. Als Anode wurde Achesongraphit verwendet. Eingeschmolzen wurde mit Glühstäbchen. Das Baryumwolframat schmilzt sehr gut bei heller Weissglut. Nach dem Herausnehmen des Glühstäbchens verlief die Elektrolyse bei guter Benetzung ziemlich ruhig Die Stromverhältnisse waren 250 Amp. bei 20 Volt. An der Anode fand lebhafte Gasentwicklung statt, wahrscheinlich herrührend von Kohlenoxyd. Bei einem Versuch, die Spannung auf 10—15 Volt herabzudrücken, sank die Temperatur der Schmelze rapid auf Rotglut. Da bei möglichst hohen Temperaturen gearbeitet werden sollte, um ein Schmelzen des Metalles zu erzielen, wurde die Spannung wieder auf 20 Volt erhöht. Da nach Verlauf von 20 Minuten das Schmelzgut sehr zusammengesunken war, wurde der Versuch langsam unterbrochen, indem die Anode allmählich aus dem Schmelzfluss gezogen wurde. Hierbei fand eine Steigerung der Spannung bis 70 Volt statt. Am Schluss kam eine kurze Lichtbogenperiode, wobei das Material lebhaft verdampfte.

Nach dem Erkalten fand sich im Tiegel eine ziemlich stark blasige, graue Masse, welche beim Anschleifen an einigen Stellen Metallstückchen von hohem Glanze erkennen liess. Die Oberfläche des Tiegels war mit einer sehr dünnen Schicht eines metallischen Ueberzugs bedeckt, die sich glatt vom Tiegel löste; von der Schmelze konnte sie jedoch nicht getrennt werden. Die Farbe des Schmelzflusses hatte viel Aehnlichkeit mit derjenigen von den bisher erhaltenen Wolframmetallstücken. Es lag daher die Vermutung nahe, dass die Schlacke vollständig von Metallpulver durchsetzt war. Um dies Metall zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen: man kochte die gepulverte Schmelze mit verdünnter Salpetersäure, entfernte das entstandene Baryumnitrat durch Waschen mit Wasser, löste die Wolframsäure in Ammoniak, und wiederholte diese Operation einige Male. Auf diese Weise erhielt man ein graues, metallisch glänzendes Pulver, das mit Metallstückchen bis zu 1—2 mm Durchmesser untermischt war. Es war äusserst schwer fein zu pulverisieren.

0,3582 gr ergaben:

0,4046 gr WO_3	=	89,58 % W
0,0032 gr SiO_2	=	0,42 % Si
0,0221 gr Fe_2O_3	=	4,32 % Fe
0,0202 gr Al_2O_3	=	2,99 % Al
0,0139 gr $BaSO_4$	=	2,54 % Ba
		99,85 %

Der hohe Eisen- und Aluminiumgehalt ist auf die Anwendung des Graphittiegels zurückzuführen.

Nun wurde der Versuch gemacht, die Elektrolyse in einem Kupferöfchen mit halber Kühlung auszuführen, wie ein solches beschrieben ist von Muthmann, Hofer, Weiss[1]) in der Arbeit »Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse«. Es war allerdings zu erwarten, dass auf diese Weise die zum Schmelzen des Wolframs nötige Temperatur nicht zu erreichen war. Als Kathode diente ein Eisenstab mit eingesetztem Glühstäbchen von 3 mm Durchmesser und 12 mm Länge. Anode war ein Graphitstab von 16 mm Durchmesser. Eingeschmolzen wurde mit 80, dann 100 und zuletzt 150 Amp. Nach dem Herausnehmen des Glühstäbchens ging die Elektrolyse vor sich mit 160 Amp. und 22 Volt. Plötzlich wurde die Anode sehr gut benetzt, der Elektrolyt stieg; dabei erkaltete er so stark, dass er an der Oberfläche erstarrte: die Anode fror ein. Eine Steigerung der Stromstärke über 200 Amp. war bei dem Oefchen unzulässig; daher wurde versucht, durch Zusatz von Chlorbaryum wieder einen Schmelzfluss zu bekommen. Diese Wirkung wurde tatsächlich erzielt: Die Anode wurde wieder frei, es war durchaus gute Benetzung bei Weissglut zu beobachten. Die Badspannung betrug etwas über 15 Volt. Der Versuch wurde 1½ Stunden lang fortgesetzt. Es wurde eine homogene, graue Masse erhalten, in der feinstes Metallpulver verteilt war. Die Kathode fand sich von einer harten, spröden, geschmolzenen Metallmasse umgeben, welche sich als Eisenwolframlegierung mit Carbid herausstellte. Die Anode war beim Schmelz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Lieb. 320. 231, Tafel I, Fig. 5.

prozess stark ins Glühen gekommen, und allmählich über der Schmelze durchgebrannt. Der in den Schmelzfluss eintauchende Teil war von einer etwa 2 mm starken metallischen Schicht umgeben, die sich bei qualitativer Untersuchung hauptsächlich als Baryumcarbid erwies.

Der Versuch hatte also ergeben, dass die Anwendung eines Kupferöfchens durchaus unvorteilhaft war. Dagegen hatte er gelehrt, dass ein Zusatz von Chlorbaryum sowohl die Badspannung beträchtlich herunterdrückt, als auch eine bessere Benetzung der Anode hervorruft.

Nun wurde ein Oefchen aus Acheson-Graphit hergestellt: Ein Block von 50 mm Durchmesser erhielt eine Ausdrehung, welche sich nach dem Boden zu stark verjüngte, und schliesslich in einen cylindrischen Teil von 10 mm Durchmesser auslief; hierdurch entstand ein sumpfartiger Tiegel von einer Tiefe von 110 mm. Um den unteren Teil des Ofens auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen, und Wärmeableitungen nach unten zu vermeiden, erhielt hier der Tiegel noch eine starke Einschnürung, so dass also hier der Querschnitt des stromleitenden Materials geringer war. Als Anode wurde ein Graphitstab von 20 mm Durchmesser verwendet; derselbe war nach unten so stark verjüngt, dass er beim Aufsetzen auf die Kathode als Glühstäbchen dienen konnte. Eingeschmolzen wurde mit 200 Amp. Dabei wurde nach den Erfahrungen des letzten Versuches von Anfang an etwas Chlorbaryum zugesetzt. Die Elektrolyse verlief bei sehr guter Benetzung mit 200 bis 300 Amp. und 7—8 Volt. Nach 20 Minuten wurde der Versuch abgebrochen. An der Kathode zeigte sich ein schön geschmolzener Metallregulus; im Schmelzfluss verteilt waren vollkommen geschmolzene Metalltropfen. Leider konnte ein analysenreines Material nicht erhalten werden. Eine qualitative Untersuchung ergab einen geringen Baryumgehalt, der aber hauptsächlich auf anhaftende Schlacke zurückzuführen sein dürfte.

Da der Ofen seine Brauchbarkeit erwiesen hatte, wurde ein ähnlicher in grösserem Masstabe hergestellt. Der Ofen bestand aus drei Teilen. In dem eisernen Ka-

thodenhalter steckte ein Graphitblock von 78 mm Durchmesser und 100 mm Höhe. Ein gleicher Block von 120 mm Höhe war als Tiegel ausgedreht, so dass er oben 56 mm, unten 26 mm lichte Weite hatte. Der durch die Einschnürung gebildete enge Teil des Ofens direkt unter dem Tiegelboden hatte sich beim vorigen Versuch sehr gut bewährt. Dieser enge Teil wurde hier angebracht, indem man die beiden Graphitklötze mit 78 mm Durchmesser verband durch einen solchen von nur 40 mm Durchmesser und 130 mm Höhe. Dieser wurde einfach in entsprechende Vertiefungen eingedreht; ein Bindemittel war nicht nötig. Da er bedeutend heisser wurde als die grossen Blöcke, dehnte er sich stärker aus, gab also im Betrieb einen sehr guten Kontakt. Anode war ein Graphitstab von 50 mm Durchmesser, der an der Spitze bis auf 12 mm verjüngt war. Auch in dem Fall geschah das Einschmelzen ohne Glühstäbchen mit 350 Amp. Ein Zusatz von Chlorbaryum wurde auch diesmal gemacht. Da das Einschmelzen der grossen Materialmenge sehr langsam vor sich ging, wurde mit Lichtbogen eingeschmolzen. Doch konnte eine gute Benetzung sehr bald erzielt werden. Elektrolysiert wurde mit 450 Amp. Anfangs war die Badspannung 22 Volt, sank aber dann auf 10 Volt herunter. Die Schmelze verlief äusserst ruhig und gleichmässig bei heller Weissglut. Sie wurde 45 Minuten lang in Gang erhalten. Das Resultat war eine homogene, rötlichgraue Schmelze. An der Kathode war die Farbe rein grau; man sah deutlich, dass hier viel Metall in der Schmelze verteilt war. Durch Pulverisieren und Schlämmen wurde es isoliert als schweres, glänzendes graues Pulver. Unter dem Mikroskop zeigte sich die interessante Tatsache, dass es aus lauter Würfeln bestand. Die Ausbildung derselben war zum Teil aussergewöhnlich gut; an einigen konnte man Aetzfiguren wahrnehmen. In der übrigen Schmelze war ebenfalls viel Metall verteilt; es wurde herauspräpariert wie das erste Metall. Mikroskopisch betrachtet zeigte es Dendriten und drahtförmige Gebilde, die aus lauter kleinen Würfeln zusammengesetzt waren. Das Metall war äusserst schwer zu pulverisieren.

0,4842 gr ergaben

0,5554 gr WO_3	=	90,98 % W
0,0032 gr SiO_2	=	0,32 % Si
0,0253 gr $BaSO_4$	=	3,07 % Ba
aus 0,2710 gr 0,0198 gr CO_2		1,99 % C
		96,36 %

(Das ungenaue Resultat erklärt sich daraus, dass es ganz unmöglich war, wirklich analysenreines Material zu bekommen; es war zu innig mit Schlacke durchsetzt.)

Um noch höhere Temperaturen zu erzielen, wurde nun versucht, eine Elektrolyse mit Hilfe des Lichtbogens durchzuführen. Ein starker Zusatz von Chlorbaryum sollte als leicht verdampfendes Material die Bildung eines kräftigen Lichtbogens begünstigen. Anode und Kathode bestanden aus Acheson-Graphit. Eingeschmolzen wurde mit 100 Amp. und 30—40 Volt. Das Material schmolz hierbei sehr leicht. Eingetragen wurde so lange, bis der Tiegel vollständig gefüllt war. Die beim Einschmelzen erzielte Temperatur war ungefähr 1100°. Mehrfache Versuche, durch Herausziehen der Anode einen Lichtbogen über der Schmelze zu erzielen, misslangen. Durch Erhöhen der Spannung auf etwa 60 Volt konnte endlich ein sehr starker Lichtbogen erreicht werden, der eine Länge von ungefähr 12 mm hatte Die Stromstärke stieg momentan auf 500 Amp., daher musste der Versuch, um einer Ueberhitzung der Kabel vorzubeugen, sofort abgebrochen werden. Die hohe Stromstärke hatte etwa eine Minute lang eingewirkt Dabei trat eine äusserst starke Verdampfung des Materials und eine prachtvolle Lichtwirkung auf. Die Temperatur betrug mindestens 2000°. Innerhalb weniger Sekunden war der Inhalt des Tiegels und dieser selbst auf grellste Weissglut erhitzt.

Die erhaltene Schmelze war im oberen Teil bläulich; 2—3 mm unterhalb der Decke fand sich ein napfartiges Gebilde mit schönem Metallglanz. Unter demselben waren zwei vollständig blank und glatt geschmolzene Metallkugeln. Gegen den Boden zu befand sich ein Conglomerat von stark glasglänzenden Krystallen und fein verteiltem Metall.

Die Tiegelwand zeigte keine Spur von Metallüberzug, eine Tatsache, welche sicher gegen eine rein thermische Wirkung spricht. Die Spitze der Anode war von einer grösseren Anzahl glänzender Metallnarben besetzt. Ueber deren Entstehung lässt sich natürlich nichts sicheres aussagen; wahrscheinlich ist, dass während der Lichtbogenperiode der Kohlenstoff der Anode mit dem anhaftenden Material reagierte. Die glasglänzenden Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als farblose, durchsichtige Oktaeder von sehr hohem Glanze; dieselben werden wahrscheinlich aus Baryumwolframat bestehen.

0,1116 gr Metall ergab

0,1329 gr WO_3	=	94,45 % W
0,0020 gr SiO_2	=	0,85 % Si
0,0046 gr $BaSO_4$	=	2,44 % Ba
		97,74 %

Die Elektrolyse von Wolframaten dürfte nach diesen Versuchen ziemlich aussichtsreich sein. Man erhält auf diese Weise ein zwar stets etwas kohlenstoffhaltiges, aber ziemlich wolframreiches, geschmolzenes Metall.

IV. Versuche, metallisches Wolfram aus Wolframtrisulfid herzustellen.

1. Darstellung von Wolframtrisulfid,

Zunächst wurde das Wolframtrisulfid nach einer von von Uslar[1]) angegebenen Methode hergestellt: 1 Teil Wolframit, 0,2 Teile Kohlenpulver, 3 Teile Schwefel und 3 Teile Soda werden zusammengeschmolzen und der wässrige Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Man erhält auf diese Weise allerdings Sulfid von guter Beschaffenheit, doch ist die Methode zu unrationell. Der grosse Ueberschuss an Schwefel ist notwendig, weil ein erheblicher Teil desselben fortbrennt ohne in Reaktion zu treten. Das bedeutet beträchtliche Verluste an der Sulfidausbeute; ausserdem wird der Arbeitende durch das in Strömen entweichende Schwefligsäuregas sehr stark belästigt.

[1]) Gmelin-Kraut 2. II. 103. (1897).

Nach einigen weniger gelungenen Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als am zweckentsprechendsten: Man mischte Wolframit mit Kohle und geschmolzenem Natriumsulfat im Verhältnis $Fe\,WO_4 + 12\,C + 5\,Na_2\,SO_4$. Jede Aufschliessung wurde mit 300 gr Wolframit, 700 gr Natriumsulfat und 120 gr Kohlenpulver ausgeführt. Die Mischung wurde in einen hessischen Tiegel gefüllt und im Windofen so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr schäumte, sondern eine dünnflüssige ruhige Masse darstellte. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde nun in eine Eisenschale gegossen, der hessische Tiegel neu beschickt mit einer zweiten Charge. Die erstarrte Schmelze liess sich leicht zerschlagen. Am besten wurde sie mit Wasser übergossen, so lange sie noch warm war. Man erhielt eine dunkelbraune Lösung von Natriumsulfowolframat $Na_2\,WS_4$, während Eisen- und Mangansulfid sowie Kohle als schwarze Masse zurückblieben. Das Eisensulfid liess sich nur dann vollständig entfernen, wenn man erst nach längerem starken Kochen abfiltrierte. Um ein Sulfid von schön brauner Farbe zu bekommen, ist es nötig, die Lösung des Sulfowolframats mindestens einen Tag stehen zu lassen; andernfalls bekommt man mit Schwefelsäure immer missfarbige grüngraue Niederschläge. Fällt man dann in der Hitze mit Schwefelsäure, so fällt das Sulfid aus als äusserst feines, chokoladebraunes Pulver. Man wäscht es am besten durch Dekantieren aus und nutscht dann ab. Es ist jedoch ganz unmöglich, das Präparat hiedurch auch nur einigermassen trocken zu bekommen. Als einziges Mittel hiezu wurde Abpressen auf Tontellern gefunden. Nach dem Abkratzen von den Scherben wurde das Sulfid über freier Flamme getrocknet, doch muss dies mit grosser Vorsicht geschehen, weil man das Sulfid zu leicht abrösten kann. Auf diese Weise hergestellt, ist das Wolframtrisulfid ein körniges braunes Pulver, das sehr schwer zu zerreiben ist.

2. Reduktion von Wolframtrisulfid mit Mischmetall.

Die Reduktion soll in folgendem Sinn verlaufen:

$$WS_3 + R_2 = R_2S_3 + W$$

Das in feinen Drehspähnen verwendete Mischmetall wurde (wie bei der Reduktion der Wolframsäuse) mit dem Sulfid gemengt und in einen hessischen Tiegel gepresst. Entzündet wurde es mit der bekannten Zündmasse. Das Gemisch brannte rapid ab mit sehr grosser Wärmeentwicklung. Sonderbarerweise wurde ein vollkommen ungeschmolzenes, pulverförmiges Produkt von brauner Farbe erhalten. Erst unter dem Mikroskop konnte man erkennen, dass Metallpartikelchen in verschwindender Anzahl enthalten waren. Da die Reduktion erfolgt sein musste, war nur anzunehmen, dass das entstandene Metall wieder verbrannt war.

3. Wolframsulfid mit Kalk im elektrischen Ofen.

Es war beabsichtigt, folgende Reaktion zu erhalten:

$$WS_3 + 2\,CaO = W + 2\,CaS + SO_2$$

Als Kathode wurde ein Graphitblock tiegelförmig ausgedreht. Es kam vor allem darauf an, möglichst hohe Temperaturen zu erzielen. Es war nun klar, dass sehr viel Wärme abgeleitet würde, wenn der Tiegel mit seiner ganzen Grundfläche auf der Graphitplatte aufstand. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, wurde der Block auch von unten her ausgehöhlt, so dass er nur mit einem Rand von 10 mm Breite aufstand. Um die Temperatur in der Nähe des Tiegelbodens zu steigern, war der Block an der Stelle stark eingedreht worden. Anode war ein Stab aus Achesons-Graphit. Eingeschmolzen wurde das Gemenge von Wolframtrisulfid und Kalk mit Hilfe eines Glühstäbchens; als Flussmittel wurde etwas Flusspat zugesetzt. Der Hauptsache nach wurde mit Lichtbogen gearbeitet. Bei 35—45 Volt Spannung betrug die Stromstärke 100—500 Ampère. Die erzielte Temperatur war grellste Weissglut. Der Versuch dauerte 45 Minuten. Es wurde hiebei eine teils weisse, teils rötliche Schmelze, die stark blasig war, erhalten. Am Boden befand sich eine graue Schicht, die jedoch metallfrei war. Um den oberen Rand der Schmelze, zunächst der Tiegelwand, an dieser jedoch nicht anliegend, fand sich

ein Metallring von verschiedener Dicke; er war vollkommen geschmolzen, an einer Stelle zu einer Kugel. Die Schmelze entwickelte mit Salzsäure stürmisch Schwefelwasserstoff, ein Beweis, dass Schwefelcalcium entstanden war. Das Metall wurde mit Salzsäure ausgekocht und analysiert. Es war vollständig schwefelfrei und enthielt 88,29 % W und 0,60 % Si.

Nach diesem Vorversuch wurde die Schmelze in etwas grösserem Masstabe ausgeführt. Man verwendete einen englischen Graphittiegel, und stellte diesen, zum Zweck der Wärmeisolation, auf ein Graphitrohr. Das ganze wurde dann in Chamottesand eingebaut. Das Einschmelzen wurde ohne Glühstäbchen ausgeführt. Es wurde andauernd mit Lichtbogen gearbeitet bei 30—45 Volt Spannung und einer Stromstärke von 100 — 560 Amp. Die Temperatur war wieder hellste Weissglut. Nach einer halben Stunde musste unterbrochen werden, da der Boden des Tiegels vollkommen zerstört war. Am Boden des Graphitrohrs fand sich ein gut geschmolzener Regulus von auffallend geringer Härte. Man reinigte ihn durch Auskochen mit Salzsäure; hiebei zeigte es sich, dass er gegen Säuren nicht sehr widerstandsfähig war. Schwefel enthielt er keine Spur.

0,1098 gr ergaben:

0,0355 gr WO_3	=	25,64 % W
0,0212 gr SiO_2	=	9,08 % Si
0,0242 gr Al_2O_3	=	11,62 % Al
0,0805 gr Fe_2O_3	=	51,26 % Fe
		97,60 %

Die Zusammensetzung des Metalls war zurückzuführen auf die Verwendung des gewöhnlichen Graphittiegels. Diese sogenannten Graphittiegel bestehen nämlich zum grössten Teil aus Ton; hieraus erklärt sich der hohe Gehalt an Eisen, Aluminium und Kieselsäure.

Der Versuch wurde daher wieder in einem selbstgedrehten Tiegel aus Acheson-Graphit ausgeführt. Die Anordnung war genau dieselbe wie beim ersten Versuch. Der Lichtbogen hatte im Durchschnitt 40 Volt Spannung und 300—600 Amp. Erhalten wurde diesmal ein krystallinischer Regulus, der einen Ring um den Tiegelboden bildete. Er

hatte eine weissgraue Farbe und lebhaften Metallglanz. Er war äusserst hart, so dass man Glas mit Leichtigkeit damit schneiden konnte.

0,3553 gr ergaben:

0,4433 gr WO_3 = 98,96 % W

0,0026 gr SiO_2 = 0,35 % Si

0,3364 gr ergaben 0,0106 gr CO_2 = 0,86 % C

100,17 %

Man hatte also ein ziemlich gutes Metall in geschmolzenem Zustand erhalten. Das spezifische Gewicht wurde im Muthmann'schen Pyknometer bestimmt. 7,8952 gr Wolfram ergaben einen Auftrieb von 0,4849 cm^3 Wasser (von 18,0°). Hieraus berechnet sich das spezifische Gewicht des Metalls, bezogen auf den luftleeren Raum, zu 16,2832.

Vergleicht man die hier erhaltene Zahl für ein 99%iges Metall mit der in der Einleitung erwähnten für das Biermann'sche Metall, so erscheint die neuerdings für das spezifische Gewicht des Wolframs bevorzugte Zahl 16 als wahrscheinlich richtig. Es ist ja leicht zu verstehen, dass das Metall bei verschiedener Herstellungsweise ein verschiedenes spezifisches Gewicht aufweist. Zahlen jedoch wie 18,7 (von Moissan) und 19,1 (von Roscoe) werden wohl zu hoch gegriffen sein.

Ein weiterer Versuch, bei dem bedeutend mehr Flussspat zugesetzt wurde, hatte ein durchaus negatives Ergebnis. Das Metall war nicht zusammengeschmolzen, sondern in kleinen Flittern durch die ganze Masse verteilt.

Nun wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen das Gemenge von Wolframtrisulfid und Kalk in einen hessischen Tiegel gefüllt und im Windofen auf Weissglut erhitzt wurden. Der Zweck war, auf diese Weise ein pulverförmiges Metall herzustellen, das dann auf irgend einem Wege hätte geschmolzen werden können. Die Versuche verliefen jedoch ergebnislos. Die Schmelze entwickelte mit Salzsäure wohl Schwefelwasserstoff, Metall war aber nur in Spuren entstanden. Die Hitze eines Windofens reicht also zu der Reaktion nicht aus; sie muss unbedingt im elektrischen Ofen ausgeführt werden.